

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-039933

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.Cl.

C07C211/54  
 C07C211/56  
 C07C211/58  
 C07C211/61  
 C07C217/84  
 C07C217/90  
 C07C323/37  
 C07D209/86  
 C07D213/74  
 C07D265/38  
 C07D279/26  
 C07D333/36  
 G03G 5/06  
 H05B 33/22

(21)Application number : 11-216090

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 30.07.1999

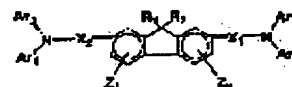
(72)Inventor : NAKATSUKA MASAKATSU  
SHIMAMURA TAKEHIKO

## (54) AMINE COMPOUND

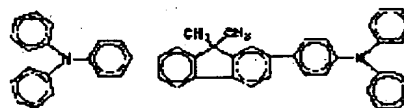
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new compound comprising a specific amine compound, useful as a hole injection transportation material for an organic electroluminescent element.

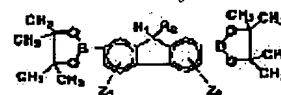
SOLUTION: This compound is shown by formula I (Ar1 to Ar4 are each an aryl or the like; R1 and R2 are each H, an alkyl or the like; Z1 and Z2 are each H, a halogen or the like; and X1 and X2 are each an arylene) such as a compound of formula II. The compound of formula I is obtained by subjecting a compound of formula III [e.g. 2,7-bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3'2'-dioxaboran-2'-yl)-9,9-dimethyl-9-H-fluorene, etc.], with a compound of formula IV and a compound of formula V (Y3 and Y4 are each a halogen) [e.g. N,N-diphenyl-N-(4-bromophenyl)]



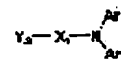
I



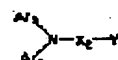
II



III



IV



V

amine, etc.], in a mixture of a palladium compound [e.g. tetrakis(triphenylphosphine) palladium, etc.], anhydrous potassium carbonate, toluene and water to a Suzuki coupling reaction under heating and refluxing.

BEST AVAILABLE COPY

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-39933

(P2001-39933A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 7 C 211/54		C 0 7 C 211/54	2 H 0 6 8
211/56		211/56	3 K 0 0 7
211/58		211/58	4 C 0 2 3
211/61		211/61	4 C 0 3 6
217/84		217/84	4 C 0 5 5
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 59 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-216090

(22) 出願日 平成11年7月30日 (1999.7.30)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 中塚 正勝

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内

(72) 発明者 島村 武彦

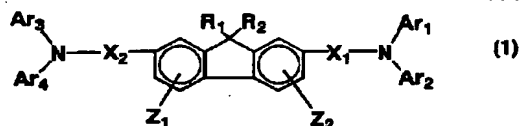
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミン化合物

(57) 【要約】

【解決手段】 一般式 (1) で表されるアミン化合物。



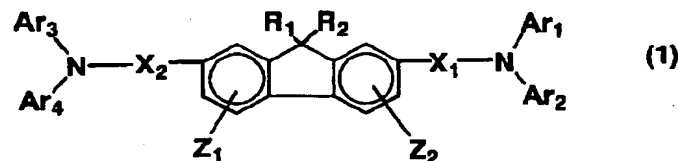
(式中、Ar<sub>1</sub> ~ Ar<sub>4</sub> は置換または未置換のアリール基を表し、さらに、Ar<sub>1</sub> と Ar<sub>2</sub> および Ar<sub>3</sub> と Ar<sub>4</sub> は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよいを表し、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいはアラルキル基を表し、Z<sub>1</sub> および Z<sub>2</sub> は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、X<sub>1</sub> および X<sub>2</sub> は置換または未置換のアリーレン基を表す)

【効果】 新規なアミン化合物を提供する。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表されるアミン化合物。\*



(式中、Ar<sub>1</sub> ~ Ar<sub>4</sub> は置換または未置換のアリール基を表し、さらに、Ar<sub>1</sub> と Ar<sub>2</sub> および Ar<sub>3</sub> と Ar<sub>4</sub> は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよいを表し、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、Z<sub>1</sub> および Z<sub>2</sub> は水素原子、ハロゲン原子、直鎖

- (A<sub>1</sub> - X<sub>11</sub>)<sup>m</sup> - A<sub>2</sub> -

(2)

(式中、A<sub>1</sub> および A<sub>2</sub> は置換または未置換のフェニレン基、置換または未置換のナフチレン基、あるいは置換または未置換のフルオレネンジイル基を表し、X<sub>11</sub> は単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、m は 0 または 1 を表す)

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なアミン化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、アミン化合物は、各種色素の製造中間体、あるいは各種の機能材料として使用されてきた。機能材料としては、例えば、電子写真感光体の電荷輸送材料に使用されてきた。さらに、最近では、発光材料に有機材料を用いた有機電界発光素子(有機エレクトロルミネッセンス素子：有機EL素子)の正孔注入輸送材料に有用であることが提案されている(例えば、App l. Phys. Lett., 51, 913 (1987))。有機電界発光素子の正孔注入輸送材料として、4, 4'-ビス[N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル)アミノ]ビフェニルを用いることが提案されている(Jpn. J. Appl. Phys., 27, L269 (1988))。また、有機電界発光素子の★

※鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、X<sub>1</sub> および X<sub>2</sub> は置換または未置換のアリール基を表す)

【請求項2】 一般式(1)で表される化合物において、X<sub>1</sub> および X<sub>2</sub> が一般式(2)で表される基である請求項1記載のアミン化合物。

★正孔注入輸送材料として、例えば、9, 9-ジアルキル-2, 7-ビス(N, N-ジフェニルアミノ)フルオレン誘導体(例えば、9, 9-ジメチル-2, 7-ビス(N, N-ジフェニルアミノ)フルオレン)を用いることが提案されている(特開平5-25473号公報)。しかしながら、これらのアミン化合物を正孔注入輸送材料とする有機電界発光素子は、安定性、耐久性に乏しいなどの難点がある。現在では、一層改良された有機電界発光素子を得るためにも、新規なアミン化合物が望まれている。

【0003】

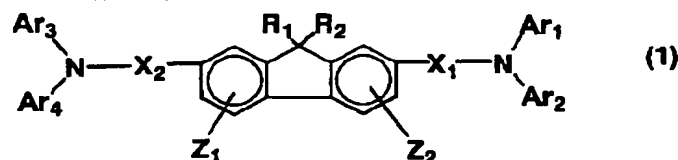
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、新規なアミン化合物を提供することである。さらに詳しくは、有機電界発光素子の正孔注入輸送材料などに適した新規なアミン化合物を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々のアミン化合物に関して鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、①一般式(1)で表されるアミン化合物、

【0005】

【化2】



(式中、Ar<sub>1</sub> ~ Ar<sub>4</sub> は置換または未置換のアリール基を表し、さらに、Ar<sub>1</sub> と Ar<sub>2</sub> および Ar<sub>3</sub> と Ar<sub>4</sub> は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよいを表し、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基

を表し、Z<sub>1</sub> および Z<sub>2</sub> は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、X<sub>1</sub> および X<sub>2</sub> は置換または未置換のアリール基を表す)

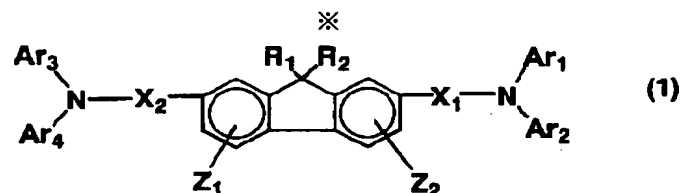
②一般式(1)で表される化合物において、X<sub>1</sub> および

(3)

$X_2$  が一般式 (2) で表される基である①記載のアミン\*  
 $-(A_1 - X_{11})_m - A_2 -$  \*化合物、に関するものである。

(式中、 $A_1$  および  $A_2$  は置換または未置換のフェニレン基、置換または未置換のナフチレン基、あるいは置換または未置換のフルオレン-ジイル基を表し、 $X_{11}$  は単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $m$  は 0 または 1 を表す)

【0006】



(式中、 $Ar_1 \sim Ar_4$  は置換または未置換のアリール基を表し、さらに、 $Ar_1$  と  $Ar_2$  および  $Ar_3$  と  $Ar_4$  は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよいを表し、 $R_1$  および  $R_2$  は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、 $Z_1$  および  $Z_2$  は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、 $X_1$  および  $X_2$  は置換または未置換のアリレン基を表す)

【0008】一般式 (1) において、 $Ar_1 \sim Ar_4$  は置換または未置換のアリール基を表す。尚、アリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基などの炭素環式芳香族基、例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基などの複素環式芳香族基を表す。

【0009】 $Ar_1 \sim Ar_4$  は、好ましくは、未置換、もしくは、置換基として、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、あるいはアリール基で単置換または多置換されていてもよい総炭素数 6 ~ 20 の炭素環式芳香族基または総炭素数 3 ~ 20 の複素環式芳香族基であり、より好ましくは、未置換、もしくは、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 14 のアルキル基、炭素数 1 ~ 14 のアルコキシ基、あるいは炭素数 6 ~ 10 のアリール基で単置換または多置換されていてもよい総炭素数 6 ~ 20 の炭素環式芳香族基であり、さらに好ましくは、未置換、もしくは、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、あるいは炭素数 6 ~ 10 のアリール基で単置換あるいは多置換されていてもよい総炭素数 6 ~ 16 の炭素環式芳香族基である。

【0010】 $Ar_1 \sim Ar_4$  の具体例としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-アントリル基、9-アントリル基、2-フルオレニル基、4-キノリル基、4-ピリジル基、3-ピリジル基、2-ピリジル基、3-フリル基、2-フリル基、3-チエニル基、2-チエニル基、2-オキサゾリル基、

2-チアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾイミダゾリル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、2-エチルフェニル基、4-n-プロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、2-イソプロピルフェニル基、4-n-ブチルフェニル基、4-イソブチルフェニル基、4-sec-ブチルフェニル基、2-sec-ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、3-tert-ブチルフェニル基、2-tert-ブチルフェニル基、4-n-ペンチルフェニル基、4-イソペンチルフェニル基、2-ネオペンチルフェニル基、4-tert-ペンチルフェニル基、4-n-ヘキシルフェニル基、4-(2'-エチルブチル)フェニル基、4-n-ヘブチルフェニル基、4-n-オクチルフェニル基、4-(2'-エチルヘキシル)フェニル基、4-tert-オクチルフェニル基、4-n-デシルフェニル基、4-n-ドデシルフェニル基、4-n-テトラデシルフェニル基、4-シクロペンチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-(4'-メチルシクロヘキシル)フェニル基、4-(4'-tert-ブチルシクロヘキシル)フェニル基、3-シクロヘキシルフェニル基、2-シクロヘキシルフェニル基、4-エチル-1-ナフチル基、6-n-ブチル-2-ナフチル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、2,4-ジエチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、2,5-ジイソプロピルフェニル基、2,6-ジイソブチルフェニル基、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル基、2,5-ジ-tert-ブチルフェニル基、4,6-ジ-tert-ブチル-2-メチルフェニル基、5-tert-ブチル-2-メチルフェニル基、4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル基、9-メチル-2-フルオレニル基、9-エチル-2-フ

※【発明の実施の形態】以下、本発明に関して詳細に説明する。本発明は、一般式 (1) で表されるアミン化合物に関するものである。

【0007】

【化3】

20

30

40

50

(4)

5

ルオレニル基、9-n-ヘキシル-2-フルオレニル基、9, 9-ジメチル-2-フルオレニル基、9, 9-ジエチル-2-フルオレニル基、9, 9-ジ-n-プロピル-2-フルオレニル基、

【0011】4-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、3-エトキシフェニル基、2-エトキシフェニル基、4-n-プロポキシフェニル基、3-n-プロポキシフェニル基、4-イソプロポキシフェニル基、2-イソプロポキシフェニル基、4-n-ブトキシフェニル基、4-イソブトキシフェニル基、2-sec-ブトキシフェニル基、4-n-ペンチルオキシフェニル基、4-イソペンチルオキシフェニル基、2-イソペンチルオキシフェニル基、4-ネオペンチルオキシフェニル基、2-ネオペンチルオキシフェニル基、4-n-ヘキシルオキシフェニル基、2-(2'-エチルブチル)オキシフェニル基、4-n-オクチルオキシフェニル基、4-n-デシルオキシフェニル基、4-n-ドデシルオキシフェニル基、4-n-テトラデシルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-メトキシ-1-ナフチル基、4-メトキシ-1-ナフチル基、4-n-ブトキシ-1-ナフチル基、5-エトキシ-1-ナフチル基、6-メトキシ-2-ナフチル基、6-エトキシ-2-ナフチル基、6-n-ブトキシ-2-ナフチル基、6-n-ヘキシルオキシ-2-ナフチル基、7-メトキシ-2-ナフチル基、7-n-ブトキシ-2-ナフチル基、2-メチル-4-メトキシフェニル基、2-メチル-5-メトキシフェニル基、3-メチル-4-メトキシフェニル基、3-メチル-5-メトキシフェニル基、2-メトキシ-4-メチルフェニル基、3-メトキシ-4-メチルフェニル基、2, 4-ジメトキシフェニル基、2, 5-ジメトキシフェニル基、2, 6-ジメトキシフェニル基、3, 4-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジエトキシフェニル基、3, 5-ジ-n-ブトキシフェニル基、2-メトキシ-4-エトキシフェニル基、2-メトキシ-6-エトキシフェニル基、3, 4, 5-トリメトキシフェニル基、4-フェニルフェニル基、3-フェニルフェニル基、2-フェニルフェニル基、4-(4'-メチルフェニル)フェニル基、4-(3'-メチルフェニル)フェニル基、4-(4'-メトキシフェニル)フェニル基、4-(4'-n-ブトキシフェニル)フェニル基、2-(2'-メトキシフェニル)フェニル基、4-(4'-クロロフェニル)フェニル基、3-メチル-4-フェニルフェニル基、3-メトキシ-4-フェニルフェニル基、9-フェニル-2-フルオレニル基、

【0012】4-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、2-フルオロフェニル基、4-クロロフェニ

6

ル基、3-クロロフェニル基、2-クロロフェニル基、4-ブロモフェニル基、2-ブロモフェニル基、4-クロロ-1-ナフチル基、4-クロロ-2-ナフチル基、6-ブロモ-2-ナフチル基、2, 3-ジフルオロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 5-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 4-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、2, 3-ジクロロフェニル基、2, 4-ジクロロフェニル基、2, 5-ジクロロフェニル基、3, 4-ジクロロフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、2, 5-ジプロモフェニル基、2, 4, 6-トリクロロフェニル基、2, 4-ジクロロ-1-ナフチル基、1, 6-ジクロロ-2-ナフチル基、2-フルオロ-4-メチルフェニル基、2-フルオロ-5-メチルフェニル基、3-フルオロ-2-メチルフェニル基、3-フルオロ-4-メチルフェニル基、2-メチル-4-フルオロフェニル基、2-メチル-5-フルオロフェニル基、3-メチル-4-フルオロフェニル基、2-クロロ-4-メチルフェニル基、2-クロロ-5-メチルフェニル基、2-クロロ-6-メチルフェニル基、2-メチル-3-クロロフェニル基、2-メチル-4-クロロフェニル基、3-クロロ-4-メチルフェニル基、3-メチル-4-クロロフェニル基、2-クロロ-4, 6-ジメチルフェニル基、2-メトキシ-4-フルオロフェニル基、2-フルオロ-4-メトキシフェニル基、2-フルオロ-4-エトキシフェニル基、2-フルオロ-6-メトキシフェニル基、3-フルオロ-4-エトキシフェニル基、3-クロロ-4-メトキシフェニル基、2-メトキシ-5-クロロフェニル基、3-メトキシ-6-クロロフェニル基、5-クロロ-2, 4-ジメトキシフェニル基などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0013】一般式(1)で表される化合物において、さらに、Ar<sub>1</sub>とAr<sub>2</sub>およびAr<sub>3</sub>とAr<sub>4</sub>は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよく、好ましくは、-NAr<sub>1</sub>Ar<sub>2</sub>および-NAr<sub>3</sub>Ar<sub>4</sub>は、置換または未置換の-N-カルバゾリイル基、置換または未置換の-N-フェノキサジニル基、あるいは置換または未置換の-N-フェノチアジニル基を形成していてもよく、好ましくは、未置換、もしくは、置換基として、例えば、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、あるいは炭素数6~10のアリール基で単置換または多置換されていてもよい-N-カルバゾリイル基、-N-フェノキサジニル基、あるいは-N-フェノチアジニル基であり、より好ましくは、未置換、もしくは、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、あるいは炭素数6~10のアリール基で単置換あるいは多置換されていてもよい-N-カルバゾリイル基、-N-フェノキサジニル基、あるいは-N-フ

(5)

7

エノチアジニール基であり、さらに好ましくは、未置換の-N-カルバゾリール基、未置換の-N-フェノキサジニール基、あるいは未置換の-N-フェノチアジニール基である。

【0014】-NAr<sub>1</sub>Ar<sub>2</sub> および-NAr<sub>3</sub>Ar<sub>4</sub> は含窒素複素環を形成していてもよく、具体例としては、例えば、-N-カルバゾリール基、2-メチル-N-カルバゾリール基、3-メチル-N-カルバゾリール基、4-メチル-N-カルバゾリール基、3-n-ブチル-N-カルバゾリール基、3-n-ヘキシル-N-カルバゾリール基、3-n-オクチル-N-カルバゾリール基、3-n-デシル-N-カルバゾリール基、3, 6-ジメチル-N-カルバゾリール基、2-メトキシ-N-カルバゾリール基、3-メトキシ-N-カルバゾリール基、3-エトキシ-N-カルバゾリール基、3-イソプロポキシ-N-カルバゾリール基、3-n-ブトキシ-N-カルバゾリール基、3-n-オクチルオキシ-N-カルバゾリール基、3-n-デシルオキシ-N-カルバゾリール基、3-フェニル-N-カルバゾリール基、3-(4'-メチルフェニル)-N-カルバゾリール基、3-(4'-tert-ブチルフェニル)-N-カルバゾリール基、3-クロロ-N-カルバゾリール基、-N-フェノキサジニール基、-N-フェノチアジニール基、2-メチル-N-フェノチアジニール基などを挙げることができる。

【0015】一般式(1)で表される化合物において、R<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、好ましくは、水素原子、炭素数1~16の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数4~16の置換または未置換のアリール基、あるいは炭素数5~16の置換または未置換のアラルキル基であり、より好ましくは、水素原子、炭素数1~8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数6~12の置換または未置換のアリール基、あるいは炭素数7~12の置換または未置換のアラルキル基であり、さらに好ましくは、R<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> は炭素数1~8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数6~10の炭素環式芳香族基、あるいは炭素数7~10の炭素環式アラルキル基である。

【0016】尚、R<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> の置換または未置換のアリール基の具体例としては、例えば、Ar<sub>1</sub>~Ar<sub>4</sub> の具体例として挙げた置換または未置換のアリール基を例示することができる。R<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> の直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、2-エチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル

8

基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、シクロヘキシルメチル基、n-オクチル基、tert-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-テトラデシル基、n-ヘキサデシル基などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0017】また、R<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> の置換または未置換のアラルキル基の具体例としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、α-メチルベンジル基、α, α-ジメチルベンジル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、フルフリル基、2-メチルベンジル基、3-メチルベンジル基、4-メチルベンジル基、4-エチルベンジル基、4-イソプロピルベンジル基、4-tert-ブチルベンジル基、4-n-ヘキシルベンジル基、4-ノニルベンジル基、3, 4-ジメチルベンジル基、3-メトキシベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-エトキシベンジル基、4-n-ブトキシベンジル基、4-n-ヘキシルオキシベンジル基、4-ノニルオキシベンジル基、4-フルオロベンジル基、3-フルオロベンジル基、2-クロロベンジル基、4-クロロベンジル基などのアラルキル基などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

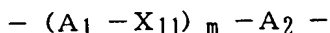
【0018】Z<sub>1</sub> およびZ<sub>2</sub> は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~16の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1~16の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは炭素数4~20の置換または未置換のアリール基であり、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1~8の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは炭素数6~12の置換または未置換のアリール基であり、さらに好ましくは、水素原子である。

【0019】尚、Z<sub>1</sub> およびZ<sub>2</sub> の直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例としては、例えば、R<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> の具体例として挙げた直鎖、分岐または環状のアルキル基を例示することができる。また、Z<sub>1</sub> およびZ<sub>2</sub> の置換または未置換のアリール基の具体例としては、例えば、Ar<sub>1</sub>~Ar<sub>4</sub> の具体例として挙げた置換または未置換のアリール基を例示することができる。Z<sub>1</sub> およびZ<sub>2</sub> のハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基の具体例としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、2-エチルブトキシ基、3, 3-ジメチルブトキシ基、シクロヘキシルオキシ基、n-ヘプチ

(6)

9

ルオキシ基、シクロヘキシルメチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、*n*-テトラデシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基などのアルコキシ基を挙げることができる。



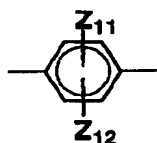
(式中、 $A_1$  および  $A_2$  は置換または未置換のフェニレン基、置換または未置換のナフチレン基、あるいは置換または未置換のフルオレン-ジイル基を表し、 $X_{11}$  は単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $m$  は0または1を表す)

【0021】一般式(2)において、 $A_1$  および  $A_2$  は置換または未置換のフェニレン基、置換または未置換のナフチレン基、あるいは置換または未置換のフルオレン-ジイル基を表し、好ましくは、置換または未置換の1, 3-フェニレン基、置換または未置換の1, 4-フェニレン基、置換または未置換の1, 4-ナフチレン基、置換または未置換の1, 5-ナフチレン基、置換または未置換の2, 6-ナフチレン基、置換または未置換の2, 7-ナフチレン基、あるいは置換または未置換のフルオレン-2, 7-ジイル基であり、より好ましくは、置換または未置換の1, 4-フェニレン基、置換または未置換の1, 4-ナフチレン基、置換または未置換の1, 5-ナフチレン基、置換または未置換の2, 6-ナフチレン基、あるいは置換または未置換のフルオレン-2, 7-ジイル基である。一般式(2)において、 $X_{11}$  は単結合、酸素原子または硫黄原子を表す。一般式(2)において、 $m$  は0または1を表す。一般式(2)において、 $m$  が1を表す時、より好ましくは、 $A_1$  は置換または未置換の1, 4-フェニレン基である。

【0022】一般式(1)で表される化合物において、 $X_1$  および  $X_2$  としては、より好ましくは、一般式(2-a)~一般式(2-h)で表されるアリーレン基である。

【0023】

【化4】



(2-a)

(式中、 $Z_{11}$  および  $Z_{12}$  は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)

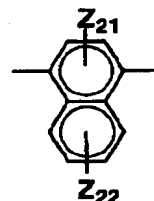
【0024】

【化5】

10

\* 【0020】一般式(1)で表される化合物において、 $X_1$  および  $X_2$  は置換または未置換のアリーレン基を表し、好ましくは、一般式(2)で表されるアリーレン基である。

(2)

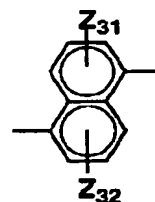


(2-b)

(式中、 $Z_{21}$  および  $Z_{22}$  は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)

【0025】

【化6】

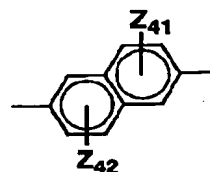


(2-c)

(式中、 $Z_{31}$  および  $Z_{32}$  は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)

【0026】

【化7】

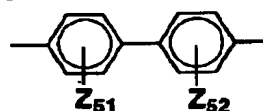


(2-d)

(式中、 $Z_{41}$  および  $Z_{42}$  は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)

【0027】

【化8】



(2-e)

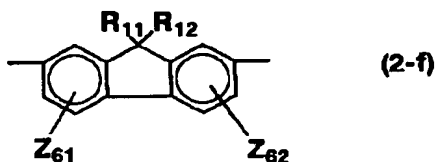
(式中、 $Z_{51}$  および  $Z_{52}$  は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)



(7)

【0028】

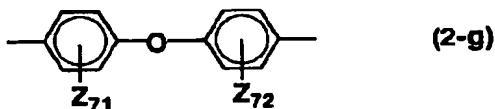
【化9】



(式中、Z<sub>61</sub>およびZ<sub>62</sub>は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、R<sub>11</sub>およびR<sub>12</sub>は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表す)

【0029】

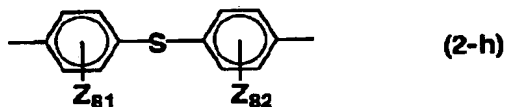
【化10】



【0030】(式中、Z<sub>71</sub>およびZ<sub>72</sub>は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)

【0031】

【化11】



(式中、Z<sub>81</sub>およびZ<sub>82</sub>は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)

【0032】一般式(2-a)～一般式(2-h)において、Z<sub>11</sub>、Z<sub>12</sub>、Z<sub>21</sub>、Z<sub>22</sub>、Z<sub>31</sub>、Z<sub>32</sub>、Z<sub>41</sub>、Z<sub>42</sub>、Z<sub>51</sub>、Z<sub>52</sub>、Z<sub>61</sub>、Z<sub>62</sub>、Z<sub>71</sub>、Z<sub>72</sub>、Z<sub>81</sub>およびZ<sub>82</sub>(以下、Z<sub>11</sub>～Z<sub>82</sub>と略記する)は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～16の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1～16の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは炭素数4～20の置換または未置換のアリール基であり、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1～8の直鎖、分岐または環状のアル

12

コキシ基、あるいは炭素数6～12の置換または未置換のアリール基であり、さらに好ましくは、水素原子である。

【0033】Z<sub>11</sub>～Z<sub>82</sub>の直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例としては、例えば、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の具体例として挙げた直鎖、分岐または環状のアルキル基を例示することができる。また、Z<sub>11</sub>～Z<sub>82</sub>の置換または未置換のアリール基の具体例としては、例えば、Ar<sub>1</sub>～Ar<sub>4</sub>の具体例として挙げた置換または未置換のアリール基を例示することができる。

【0034】Z<sub>11</sub>～Z<sub>82</sub>のハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基の具体例としては、例えば、Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>の具体例として挙げたハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基を挙げることができる。

【0035】一般式(2-f)で表される基において、R<sub>11</sub>およびR<sub>12</sub>は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、好ましくは、水素原子、炭素数1～16の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数4～16の置換または未置換のアリール基、あるいは炭素数5～16の置換または未置換のアラルキル基であり、より好ましくは、水素原子、炭素数1～8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数6～12の置換または未置換のアリール基、あるいは炭素数7～12の置換または未置換のアラルキル基であり、さらに好ましくは、R<sub>11</sub>およびR<sub>12</sub>は炭素数1～8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数6～10の炭素環式芳香族基、あるいは炭素数7～10の炭素環式アラルキル基である。

【0036】尚、R<sub>11</sub>およびR<sub>12</sub>の置換または未置換のアリール基の具体例としては、例えば、Ar<sub>1</sub>～Ar<sub>4</sub>の具体例として挙げた置換または未置換のアリール基を例示することができる。R<sub>11</sub>およびR<sub>12</sub>の直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例としては、例えば、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の具体例として挙げた置換または未置換のアルキル基を例示することができる。また、R<sub>11</sub>およびR<sub>12</sub>の置換または未置換のアラルキル基の具体例としては、例えば、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の具体例として挙げた置換または未置換のアラルキル基を例示することができる。

【0037】本発明に係る一般式(1)で表される化合物の具体例としては、例えば、以下の化合物(化12～化58)を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、式中、Phはフェニル基を、Bzはベンジル基を表す。

【0038】

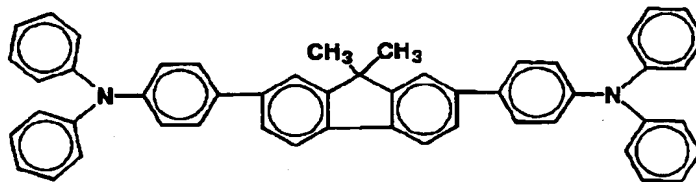
【化12】

(8)

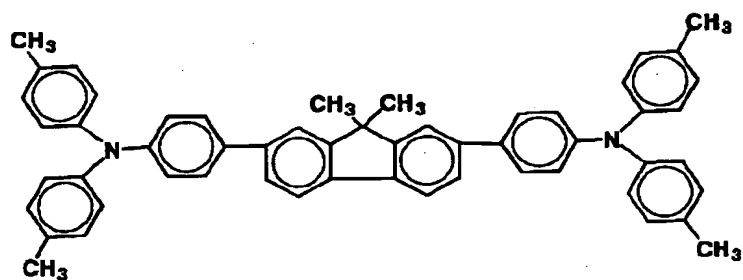
13  
例示化合物番号

14

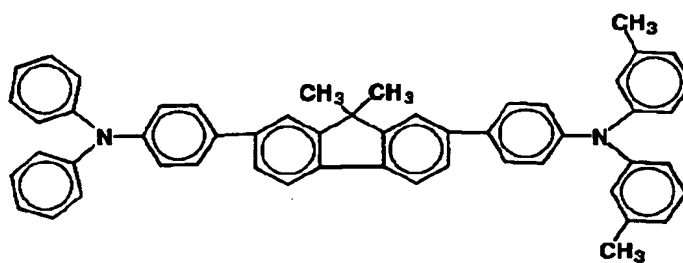
A-1



A-2



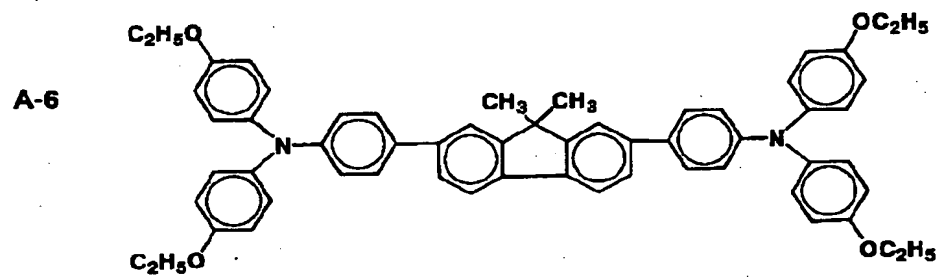
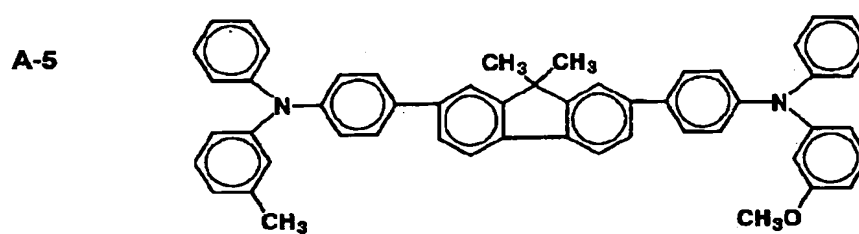
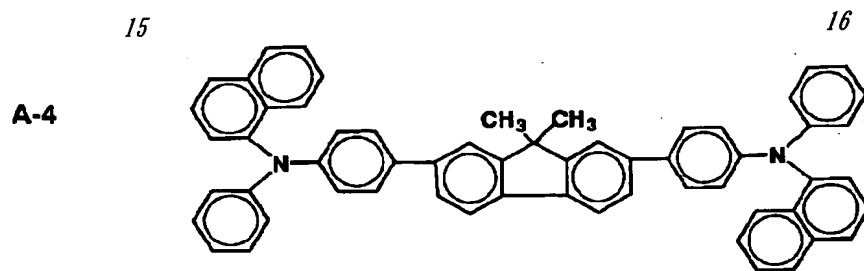
A-3



【0039】

【化13】

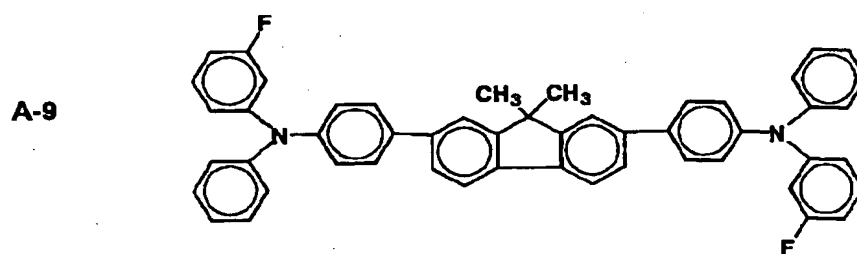
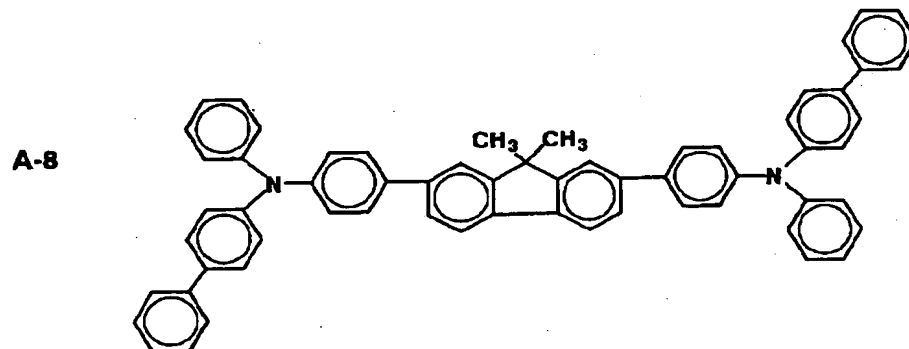
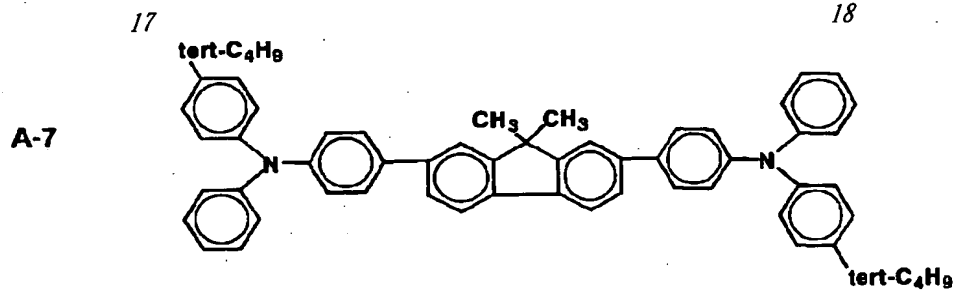
(9)



【0040】

【化14】

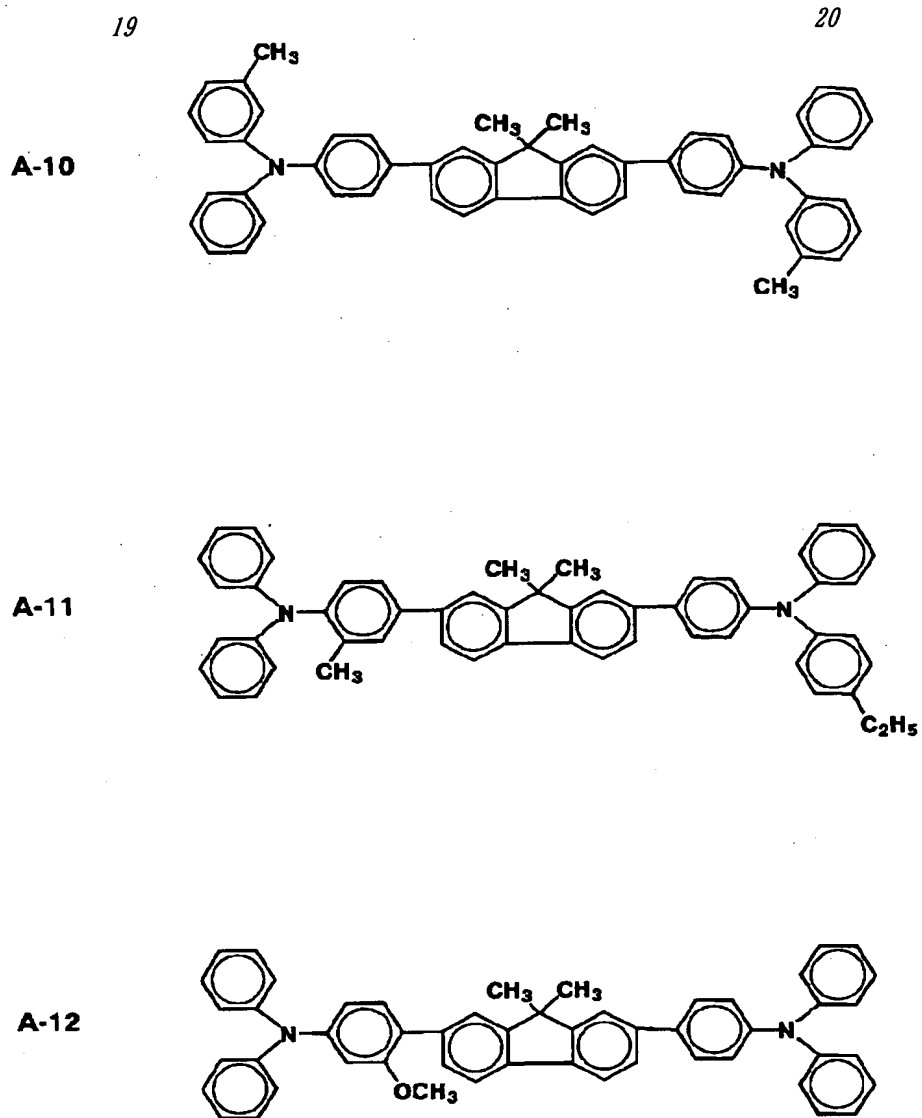
(10)



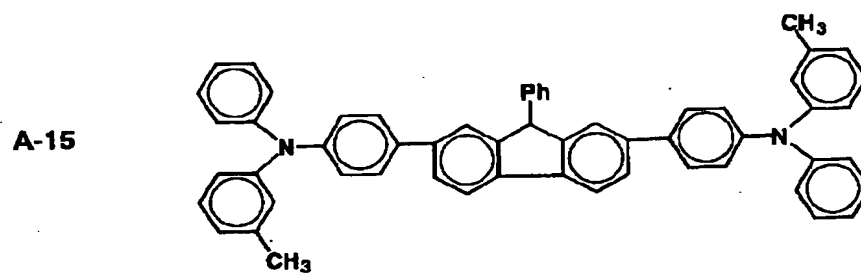
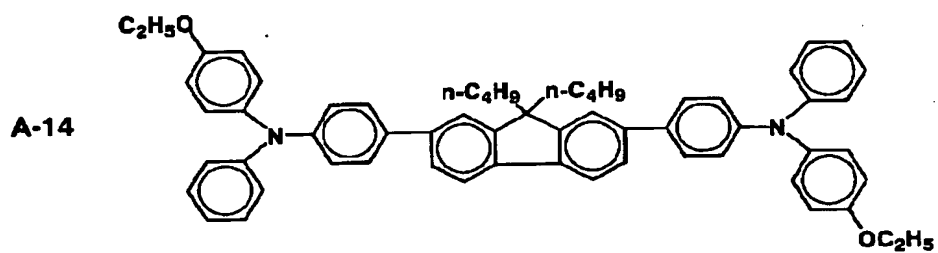
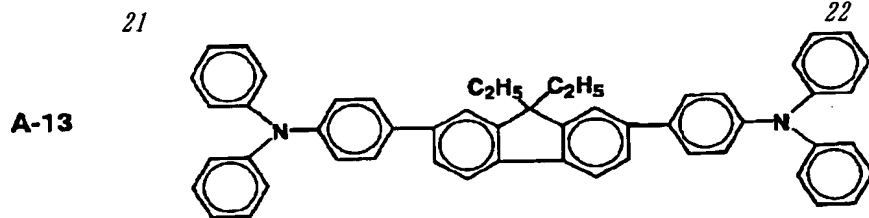
【0041】

【化15】

【化 1 6】



(12)



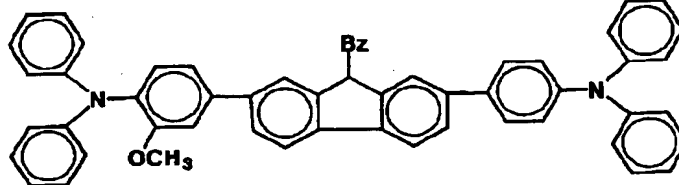
【0043】

【化17】

(13)

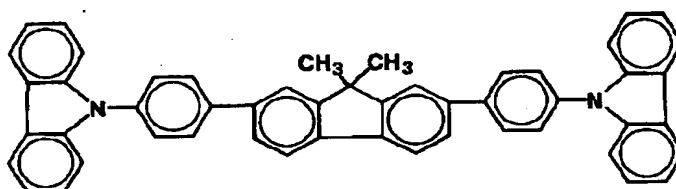
23

A-16

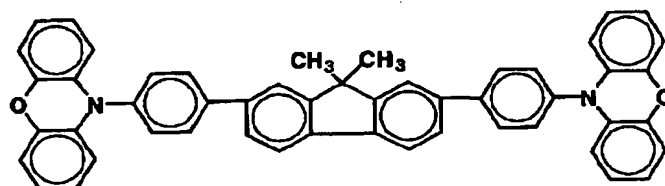


24

A-17



A-18



[0044]

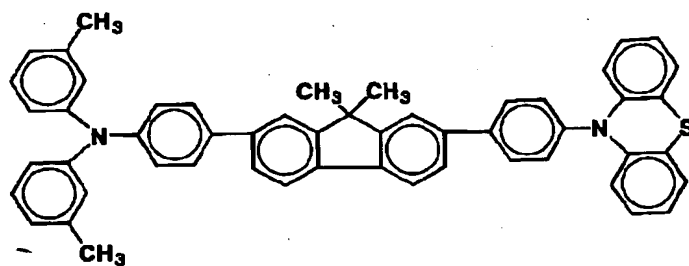
[化18]

(14)

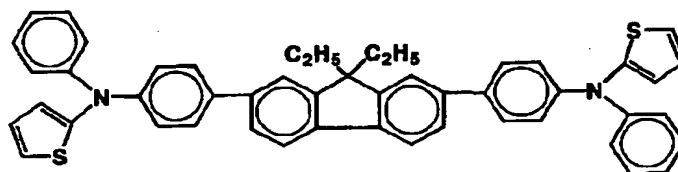
25

26

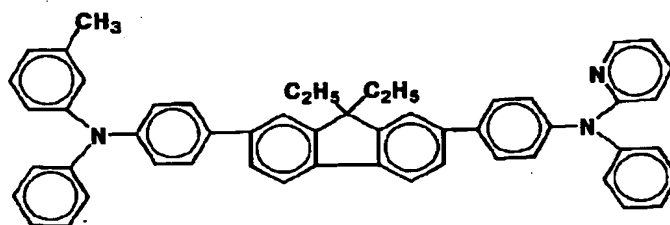
A-19



A-20



A-21



[0045]

[化19]

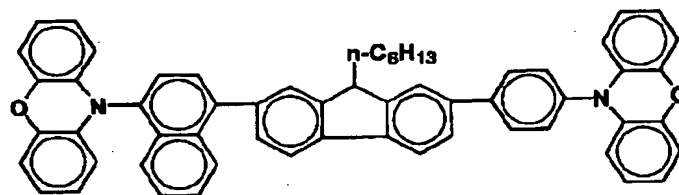


(15)

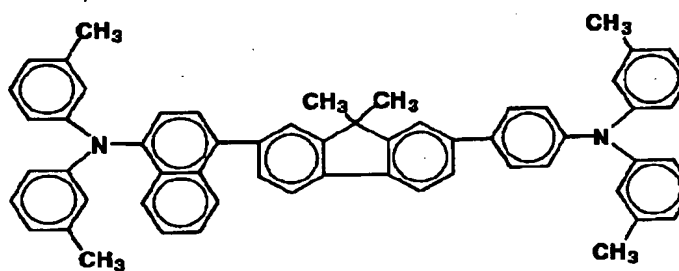
27  
例示化合物番号

28

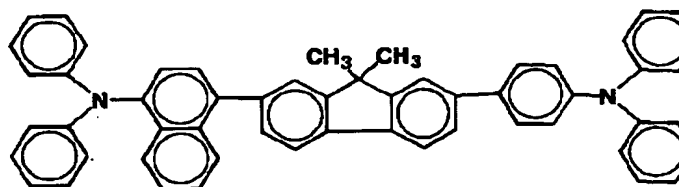
B-1



B-2



B-3



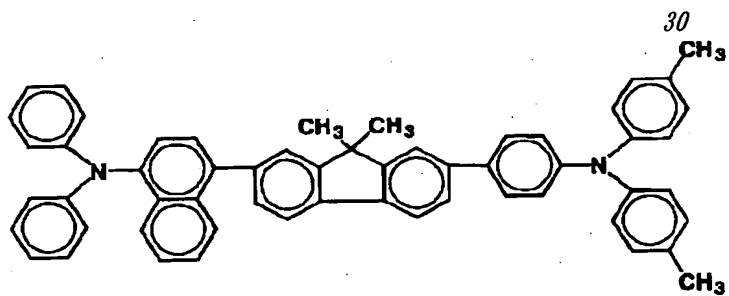
【0046】

【化20】

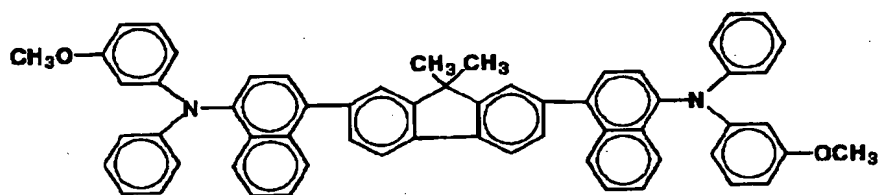
(16)

29

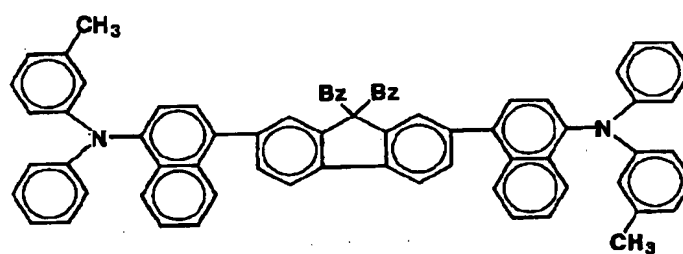
B-4



B-5



B-6



【0047】

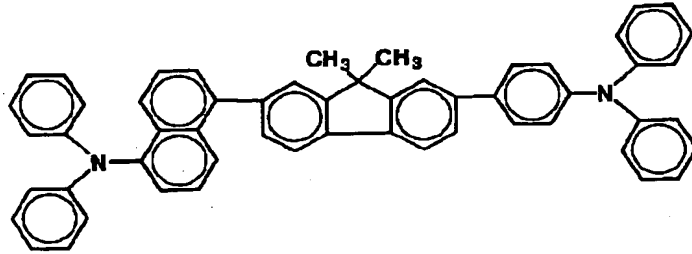
【化21】

(17)

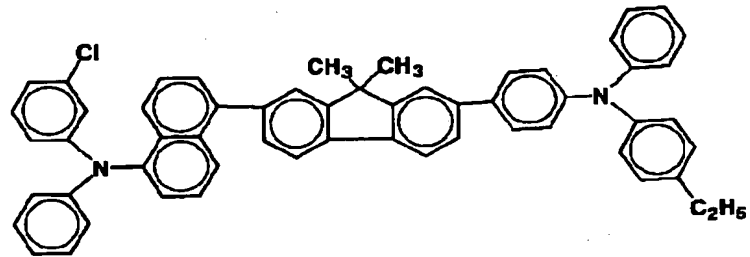
31  
例示化合物番号

32

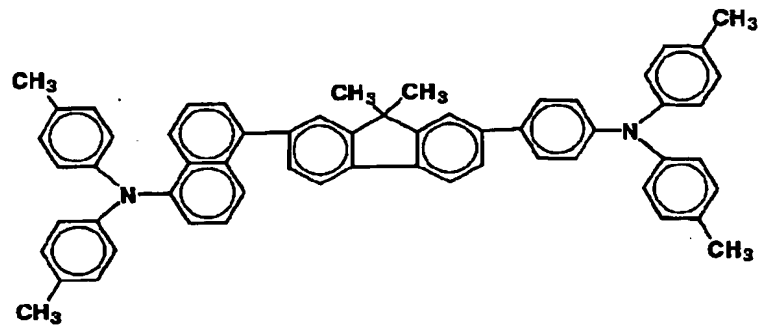
C-1



C-2



C-3



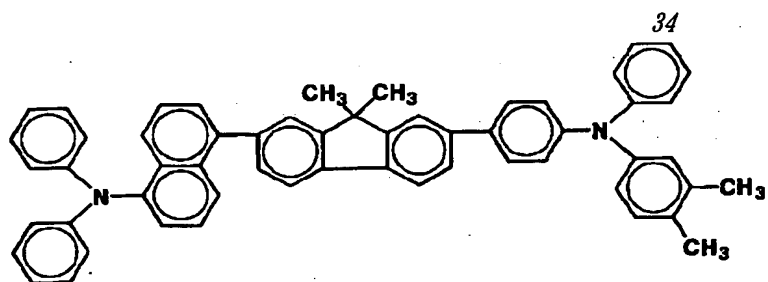
【0048】

【化22】

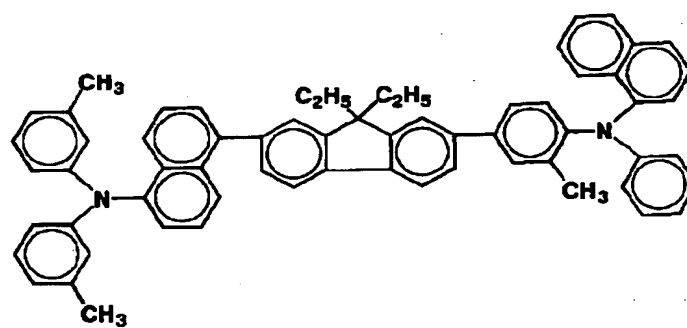
(18)

33

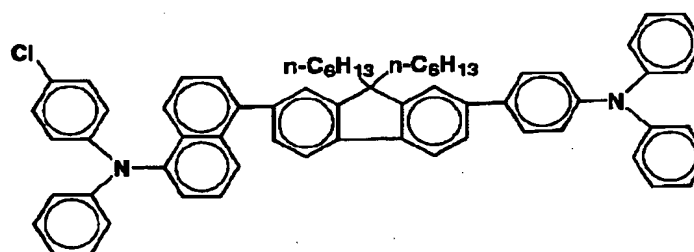
C-4



C-5



C-6



【0049】

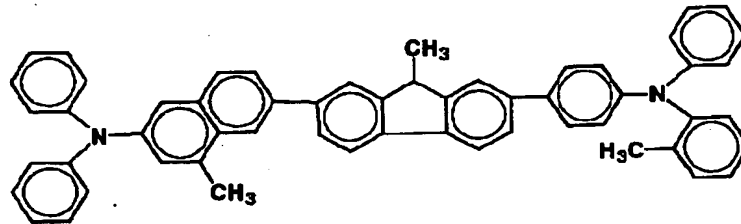
【化23】

(19)

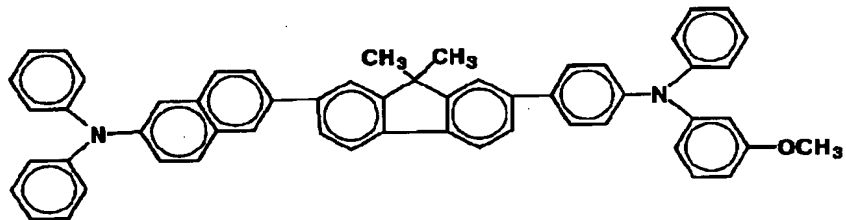
35  
例示化合物番号

36

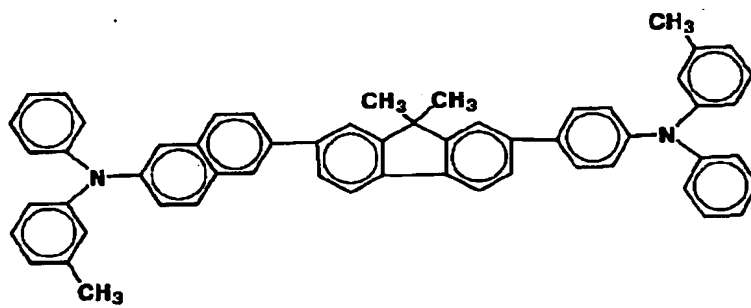
D-1



D-2



D-3

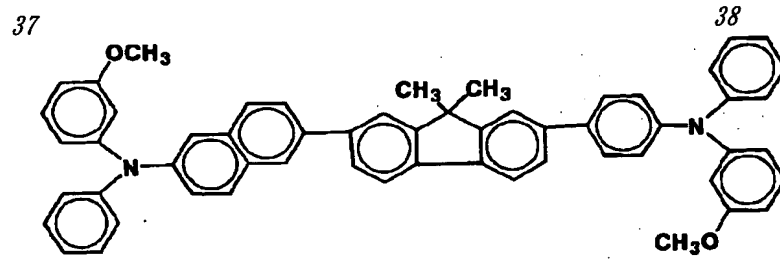


【0050】

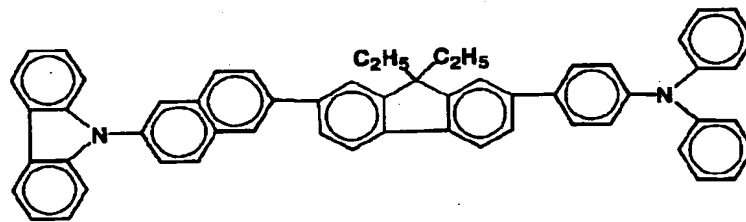
【化24】

(20)

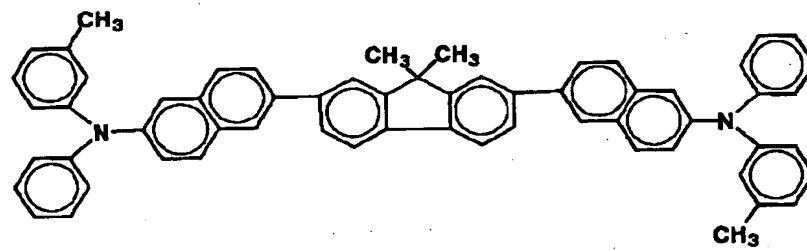
D-4



D-5



D-6



【0051】

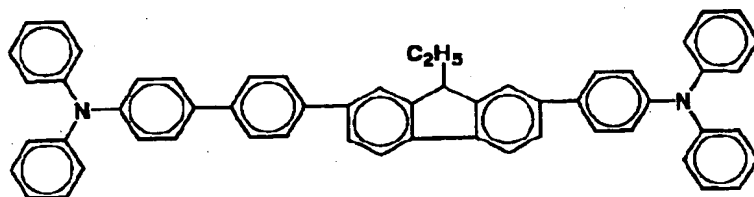
【化25】

(21)

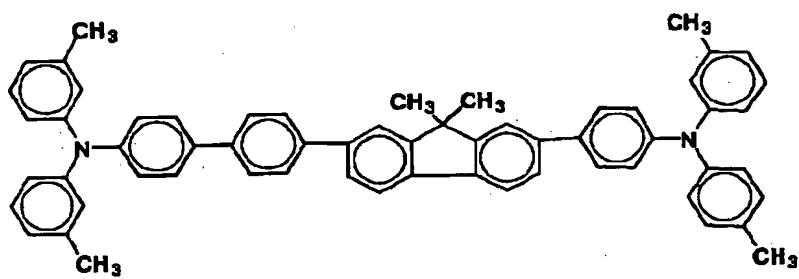
39  
例示化合物番号

40

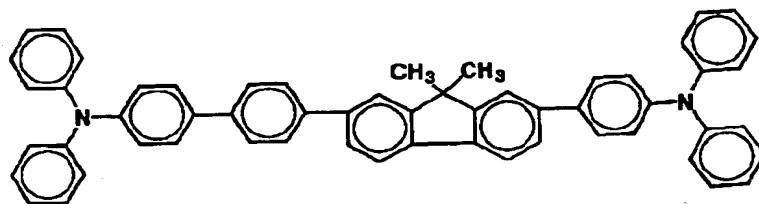
E-1



E-2



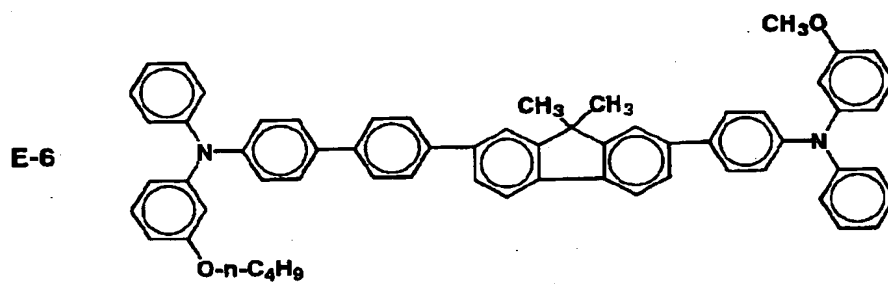
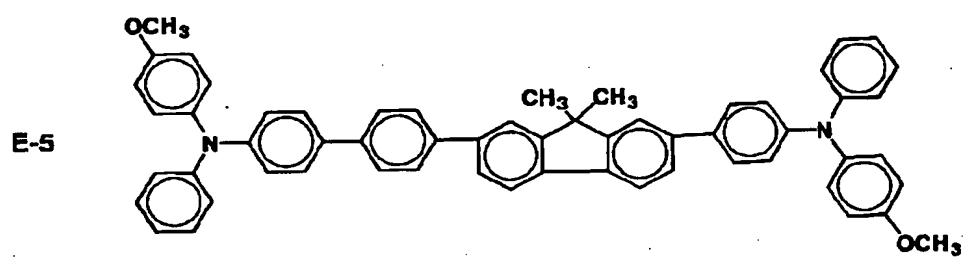
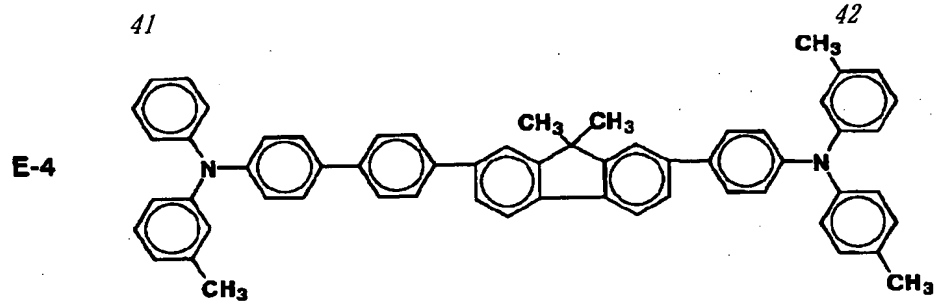
E-3



【0052】

【化26】

(22)

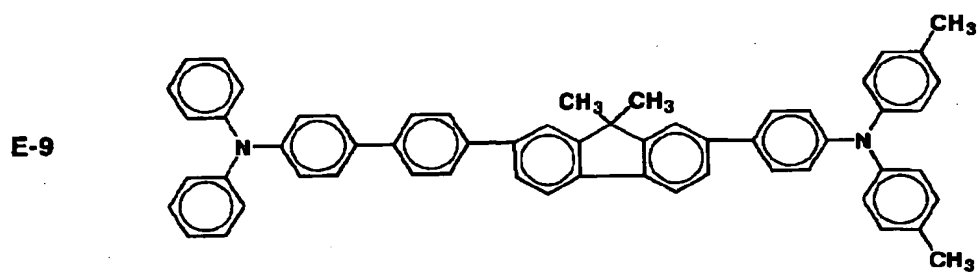
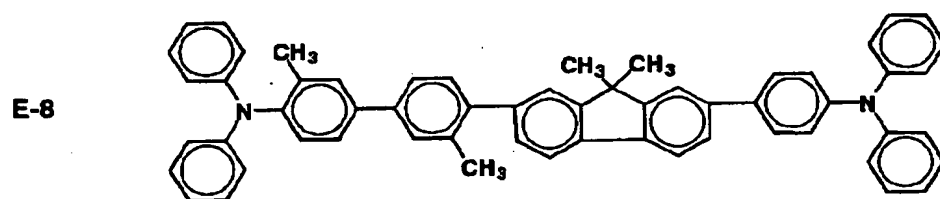
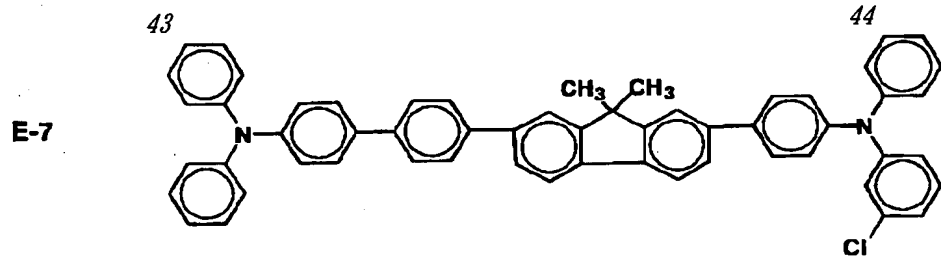


[0053]

[化27]



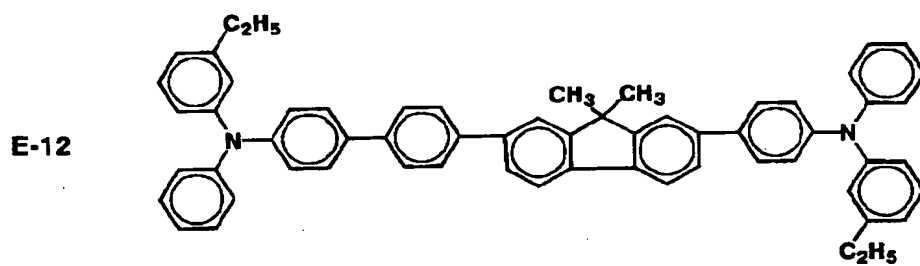
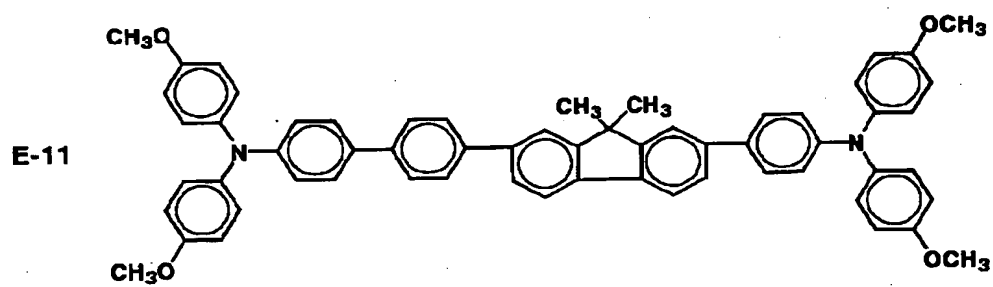
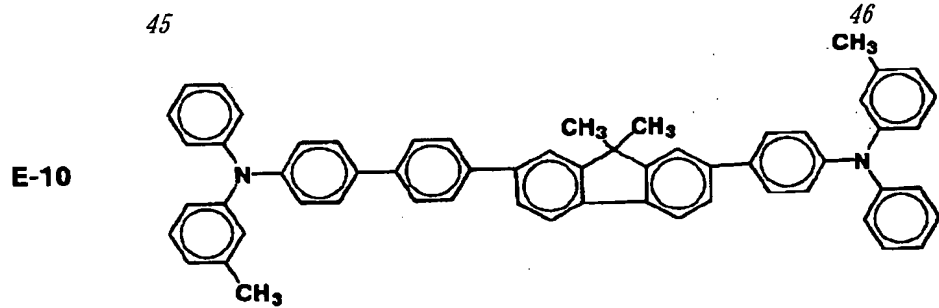
(23)



【0054】

【化28】

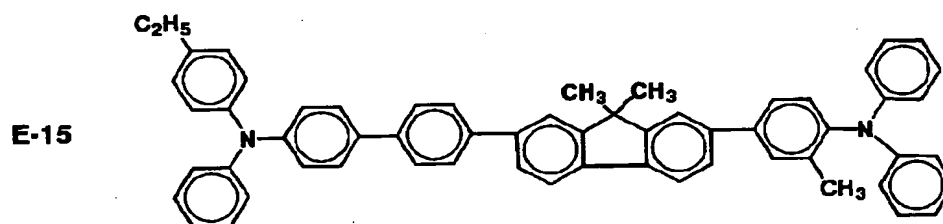
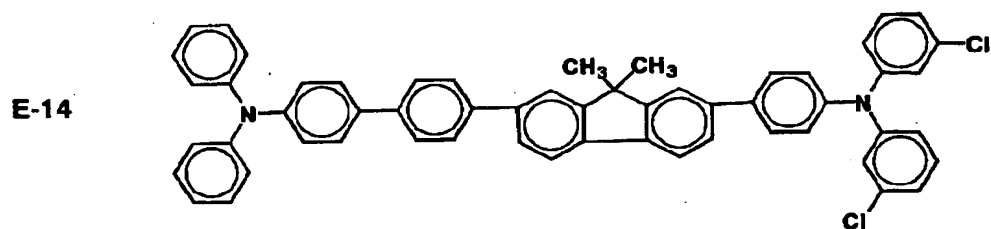
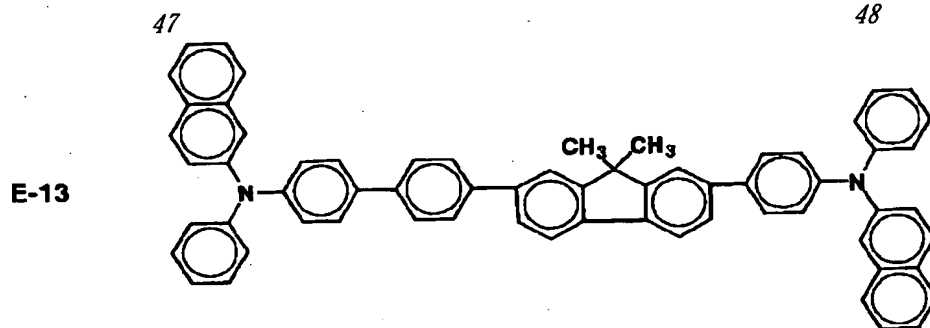
(24)



[0055]

【化29】

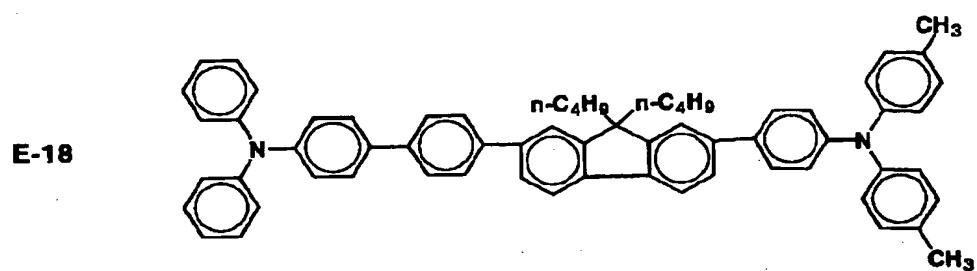
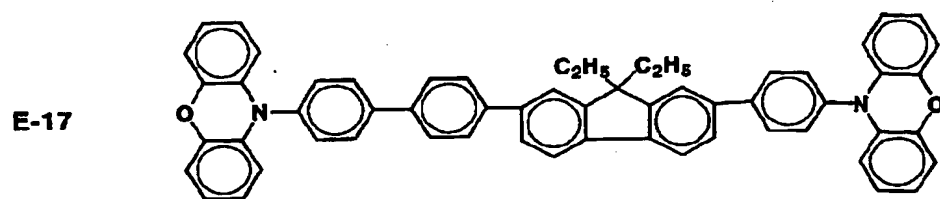
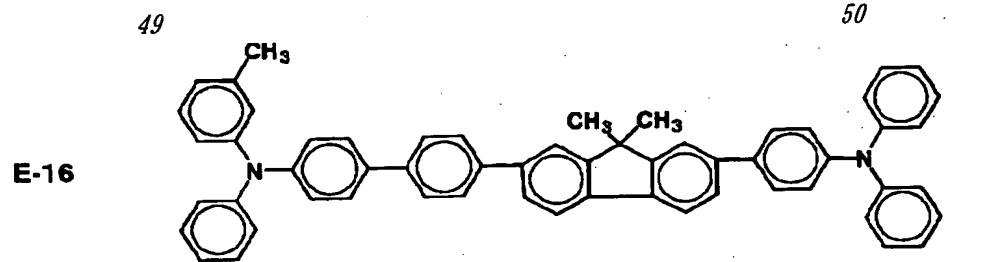
(25)



【0056】

【化30】

(26)

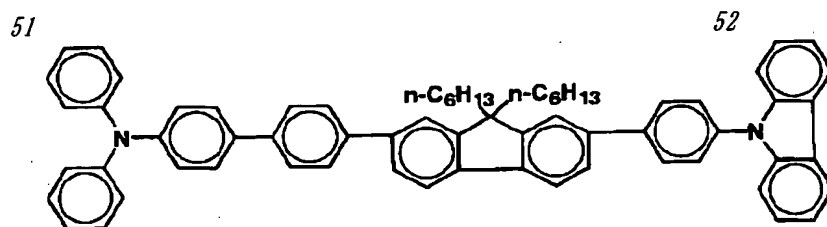


[0057]

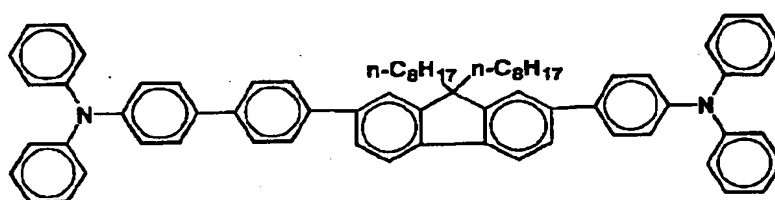
[化31]

(27)

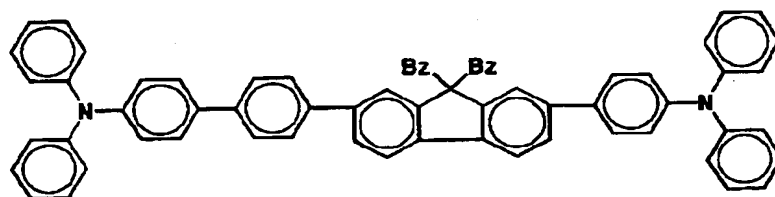
E-19



E-20



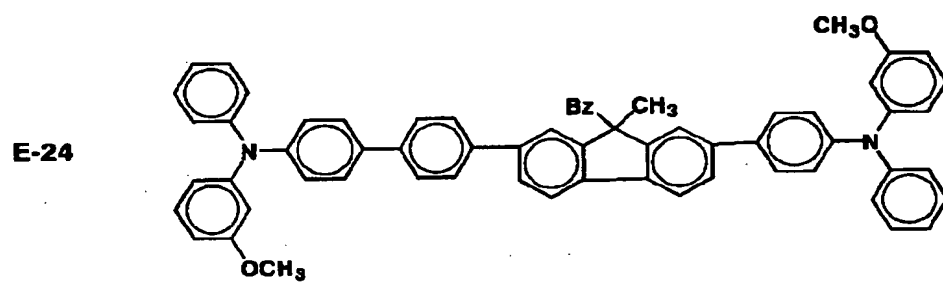
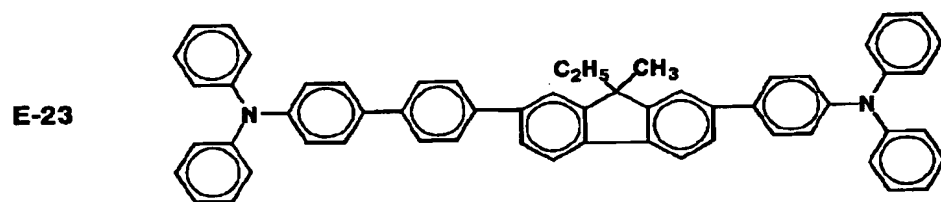
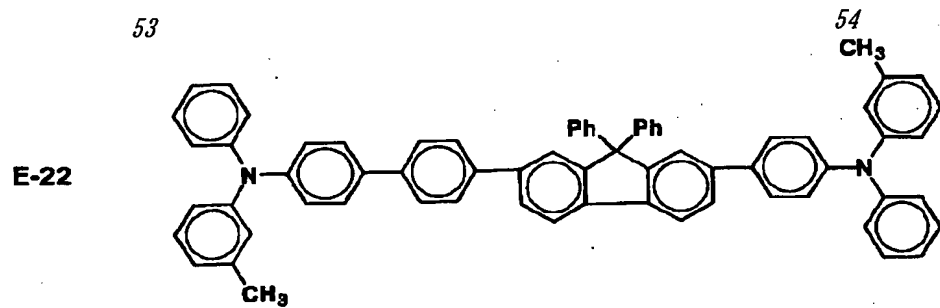
E-21



[0058]

[化32]

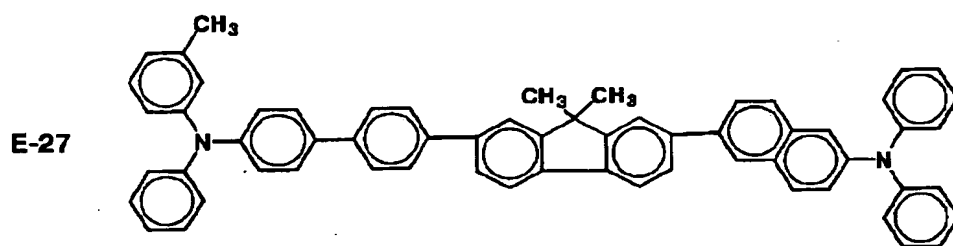
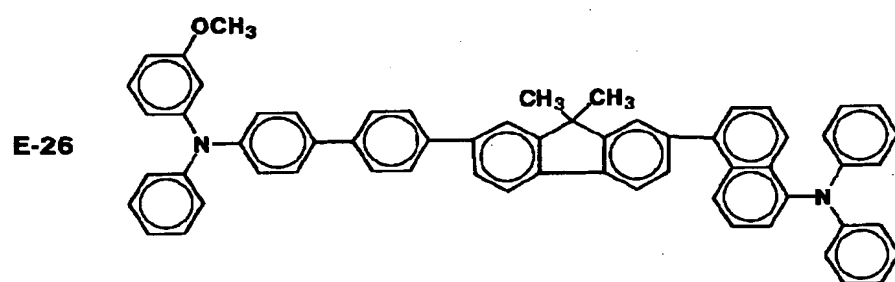
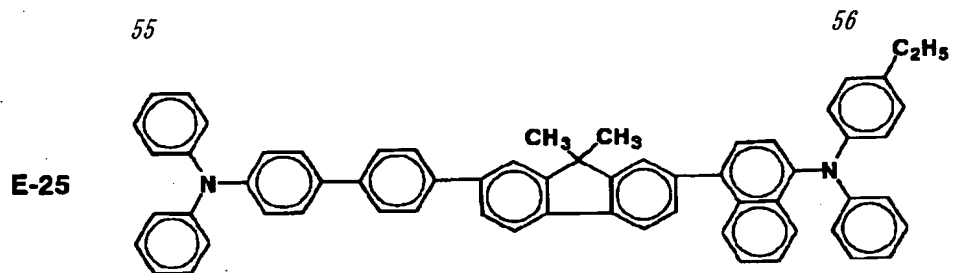
(28)



[0059]

[化33]

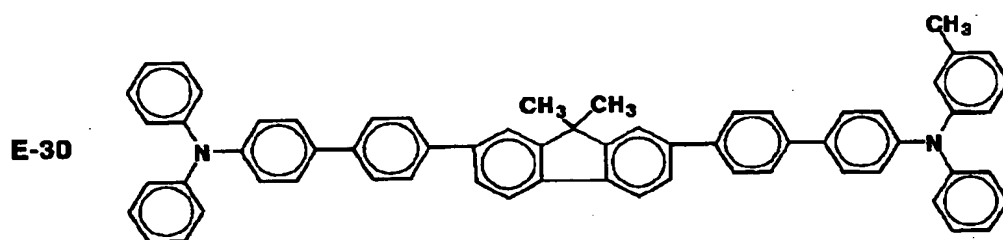
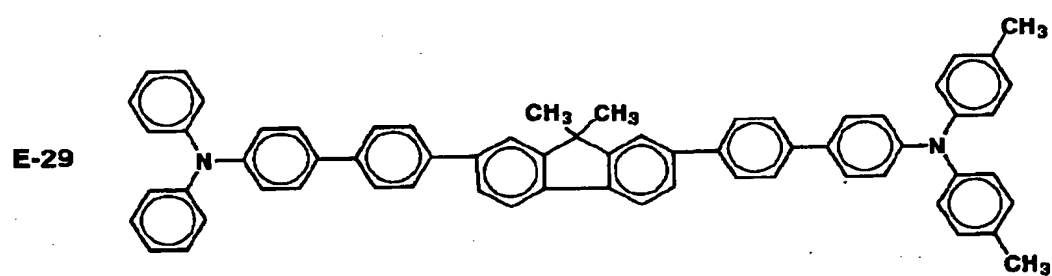
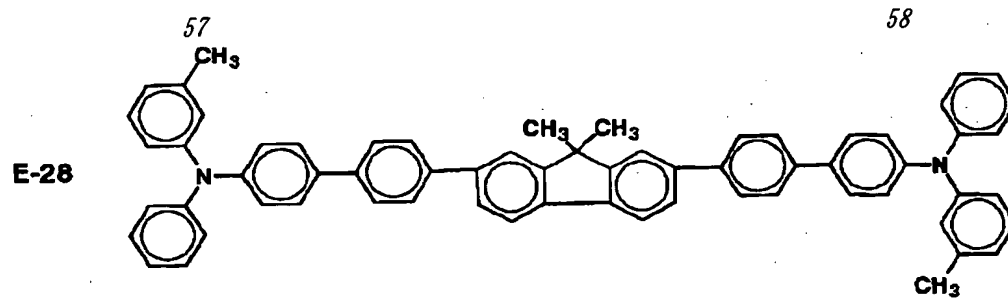
(29)



【0060】

【化34】

(30)

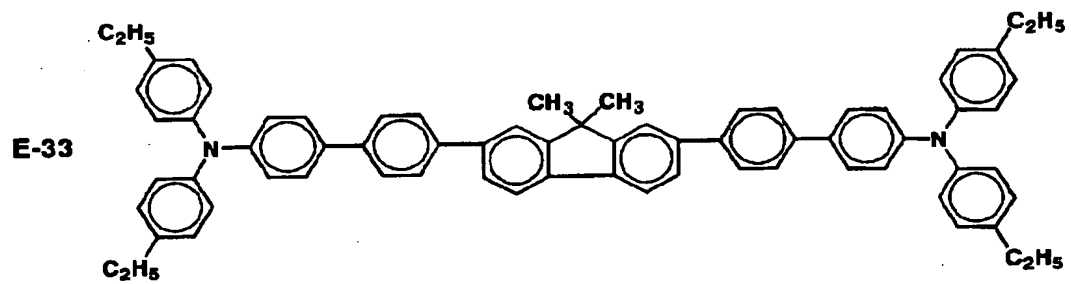
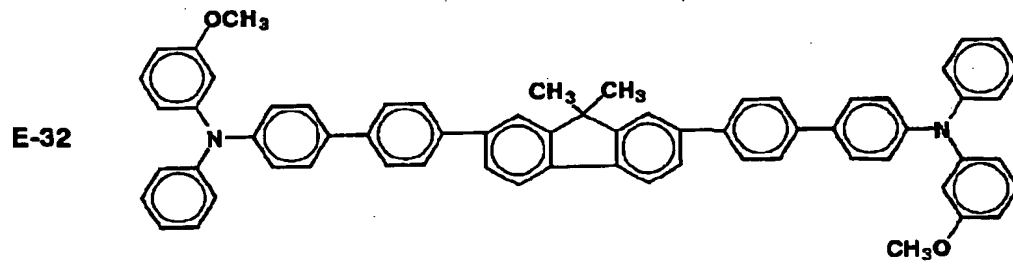
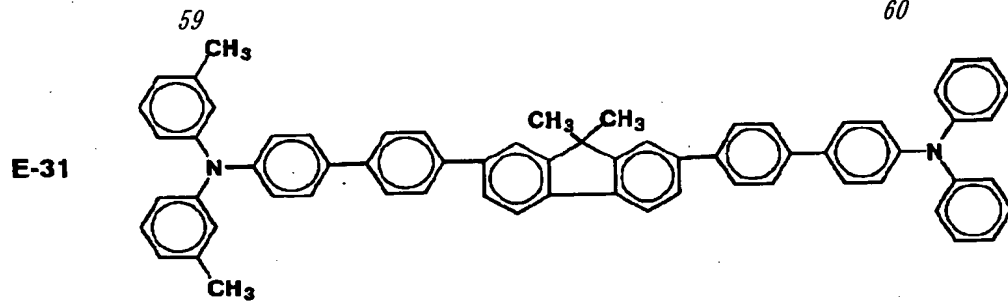


[0061]

[化35]



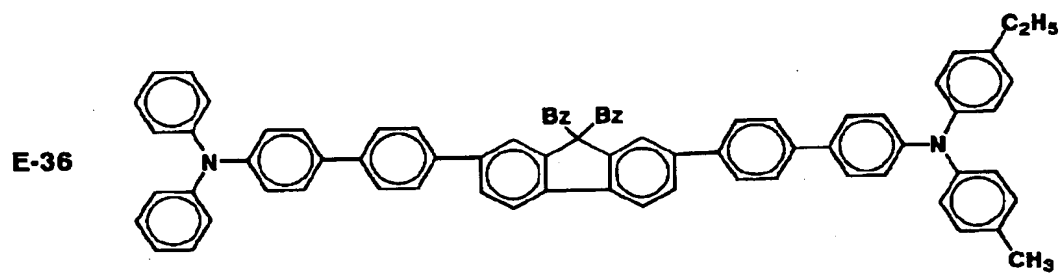
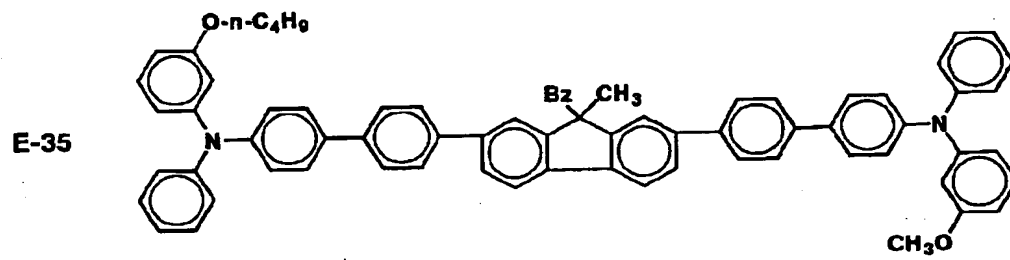
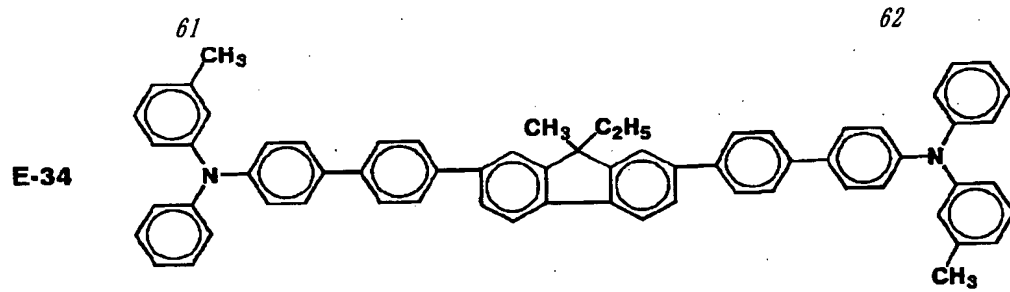
(31)



[0062]

[化36]

(32)



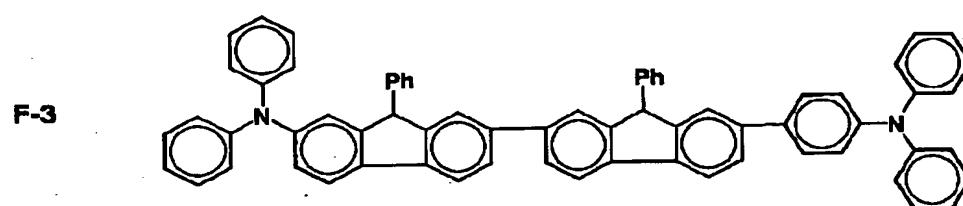
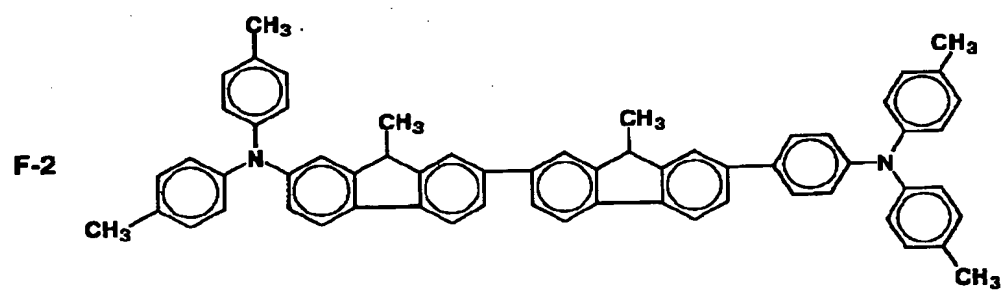
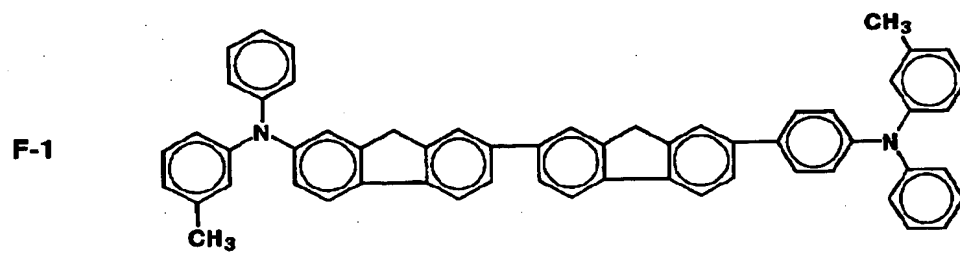
[0063]

[化37]

(33)

63  
例示化合物番号

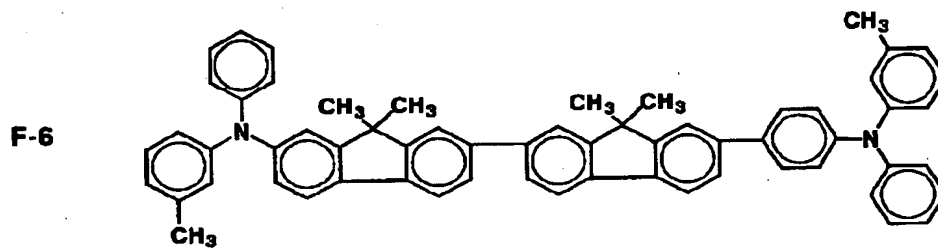
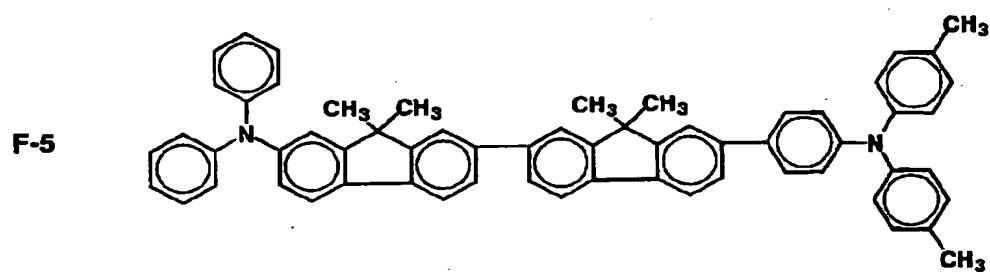
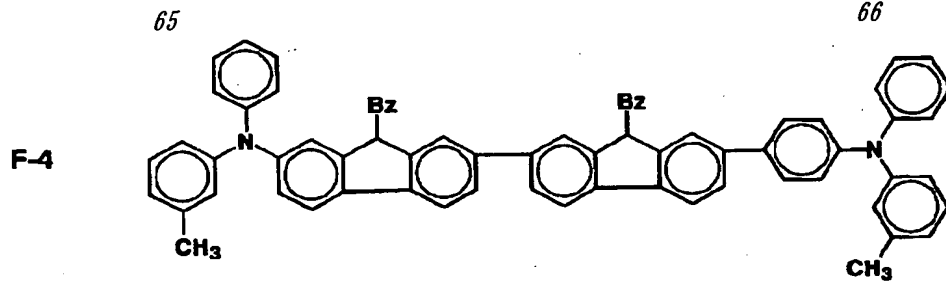
64



【0064】

【化38】

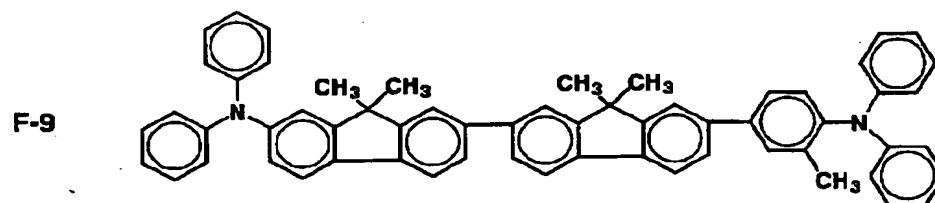
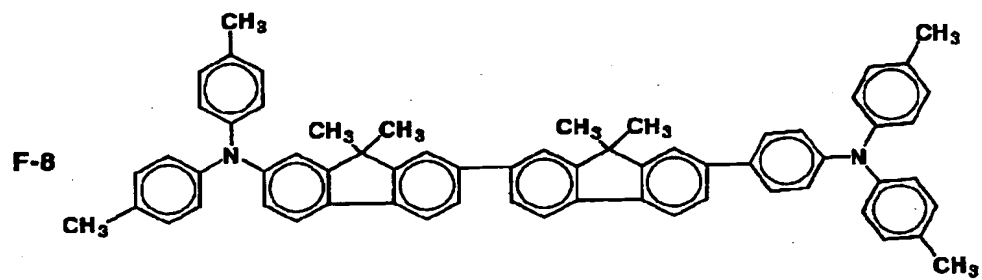
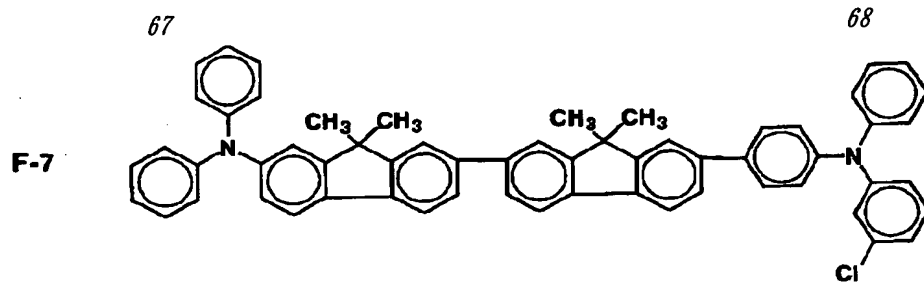
(34)



[0065]

[化39]

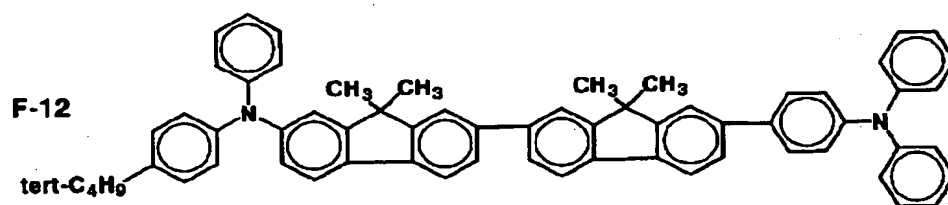
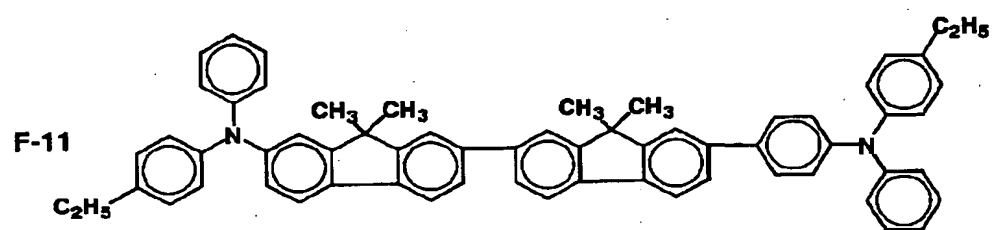
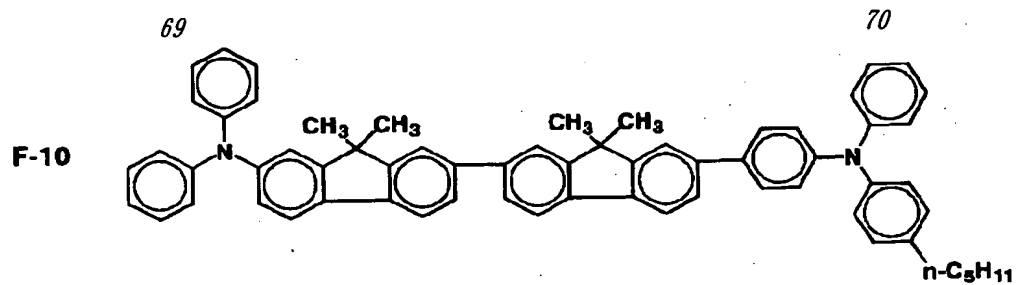
(35)



【0066】

【化40】

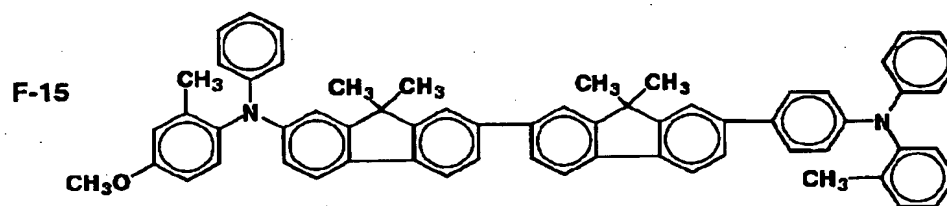
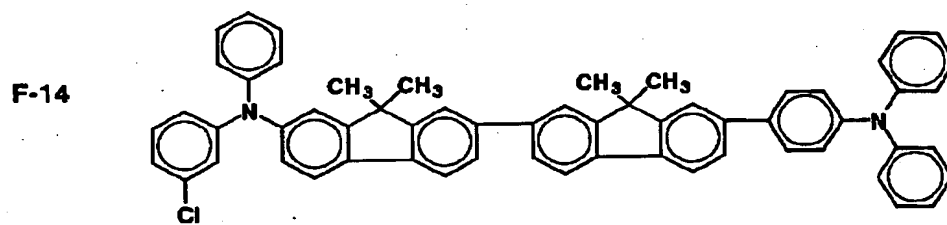
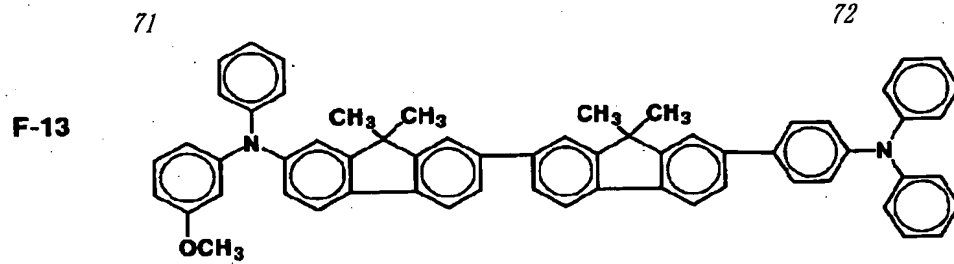
(36)



[0067]

[化41]

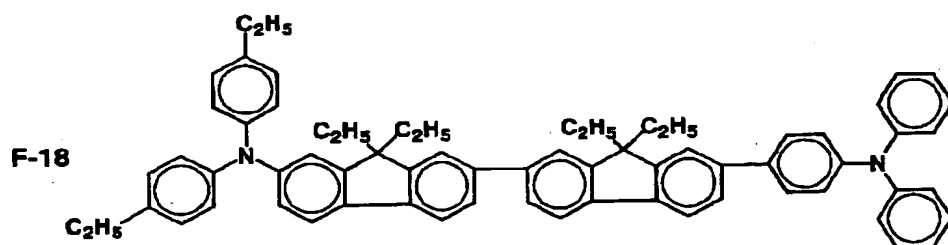
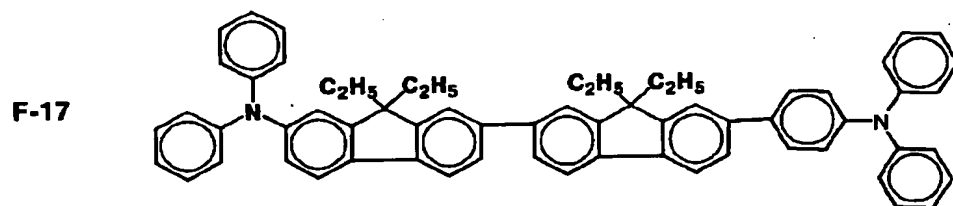
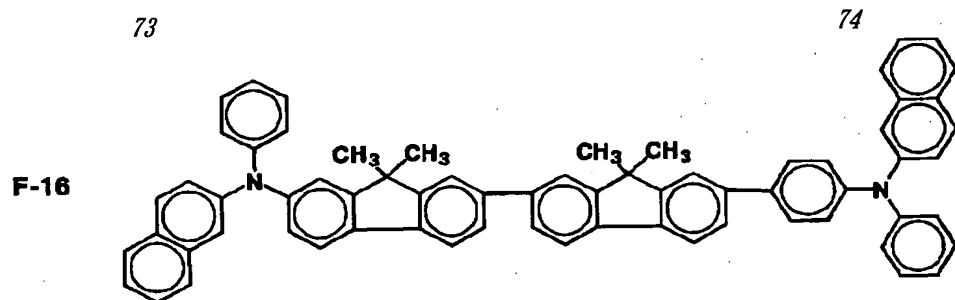
(37)



【0068】

【化42】

(38)

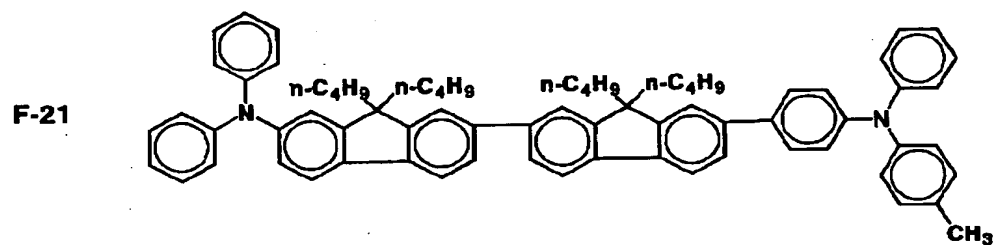
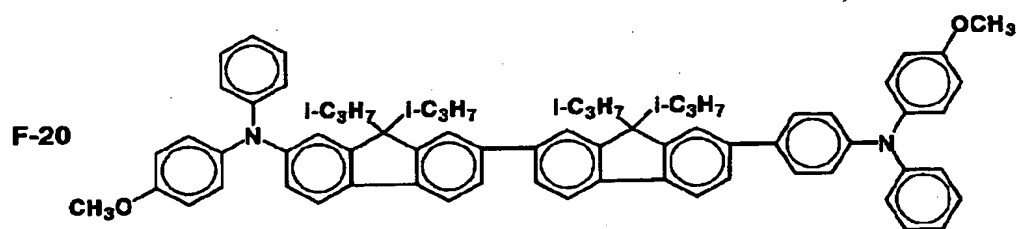
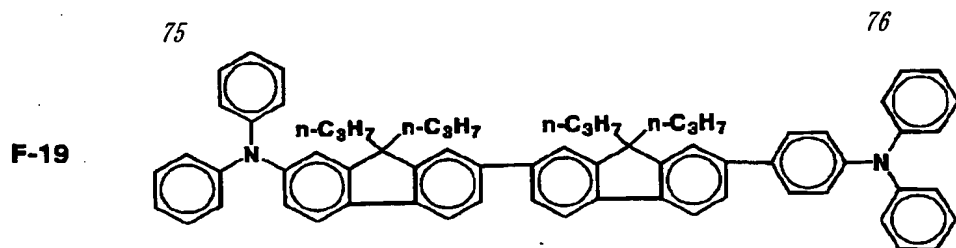


[0069]

[化43]



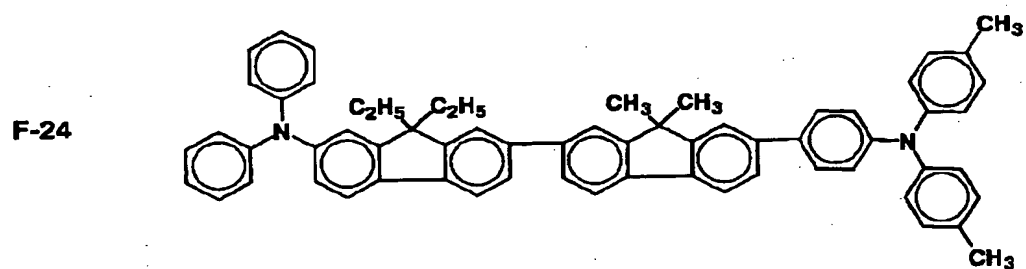
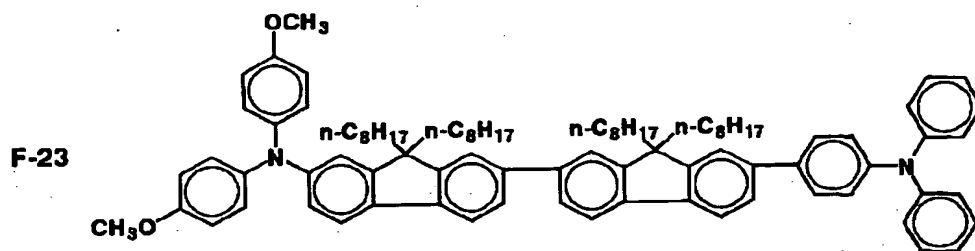
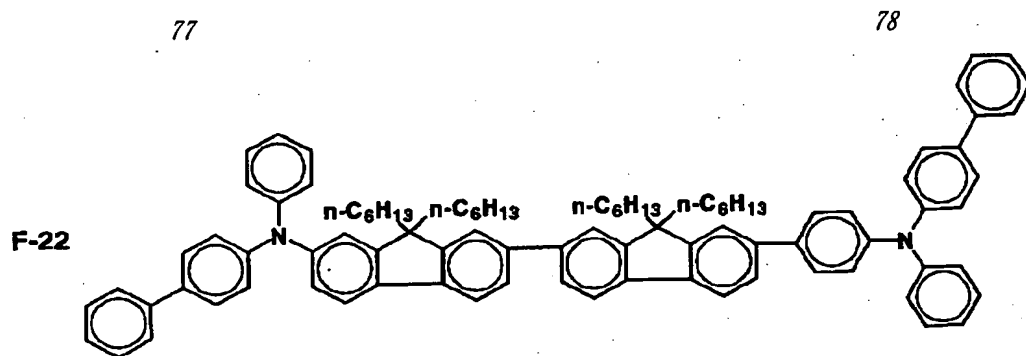
(39)



[0070]

[化44]

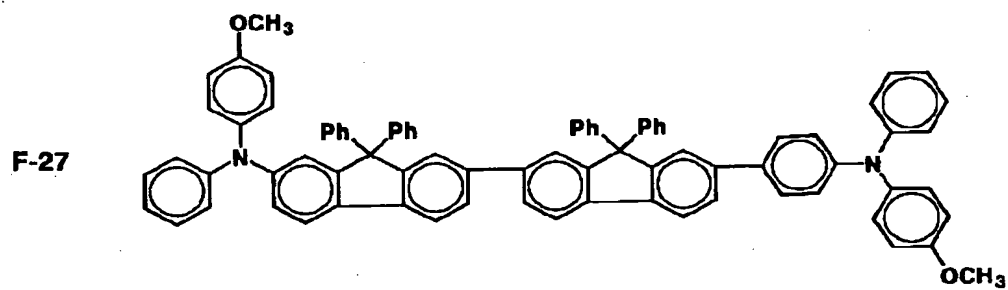
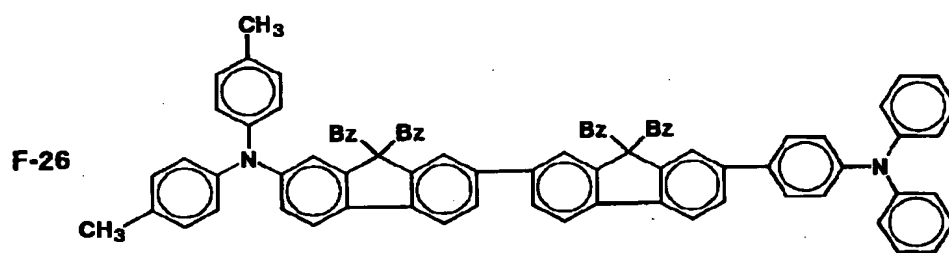
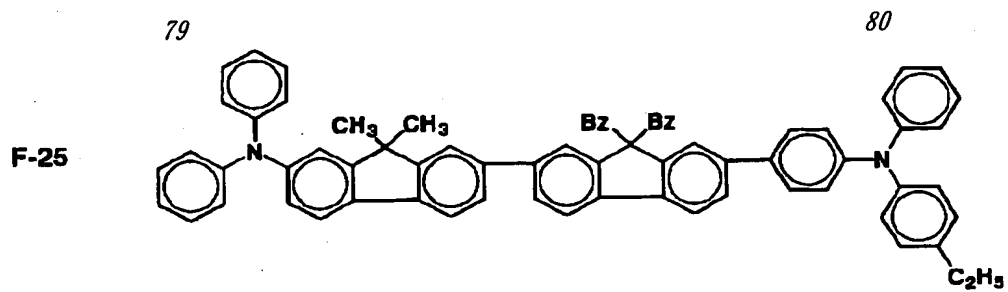
(40)



【0071】

【化45】

(41)

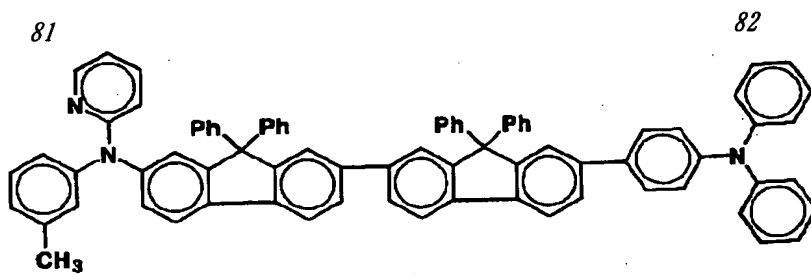


[0072]

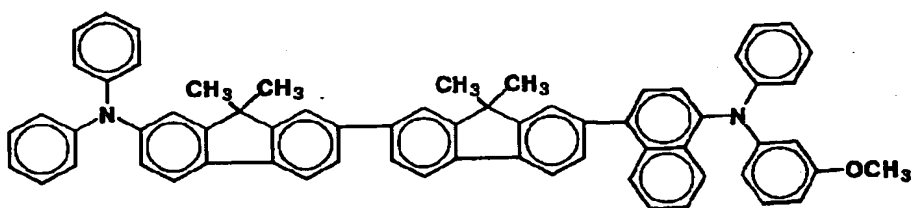
[化46]

(42)

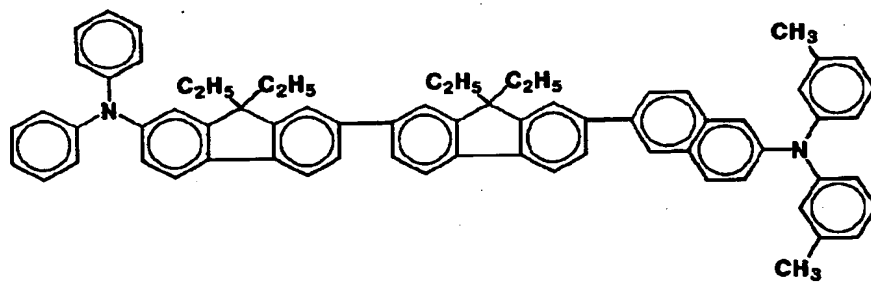
F-28



F-29



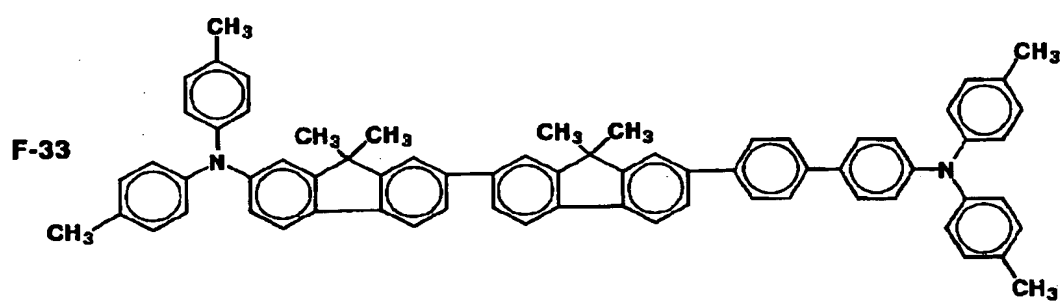
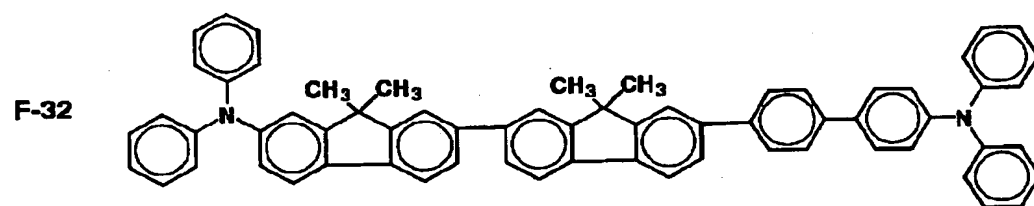
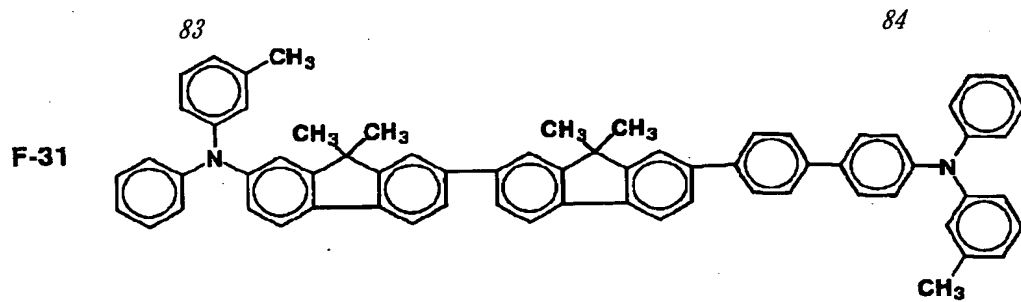
F-30



【0073】

【化47】

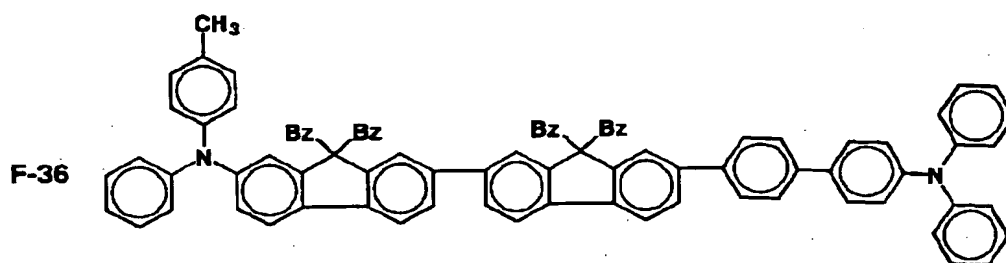
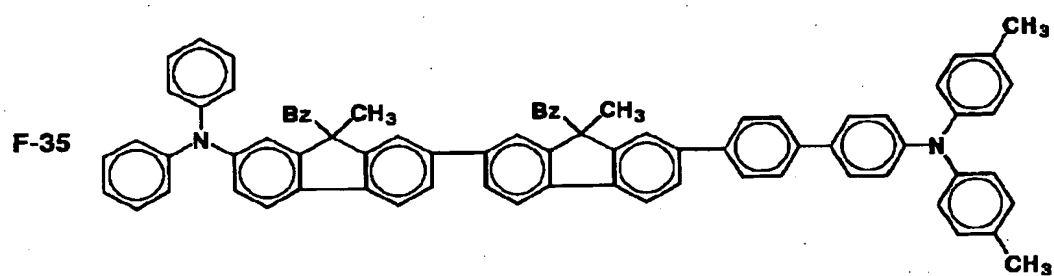
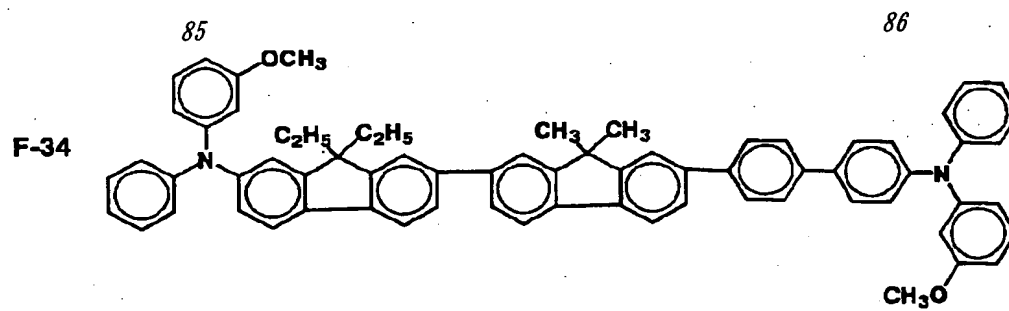
(43)



[0074]

【化48】

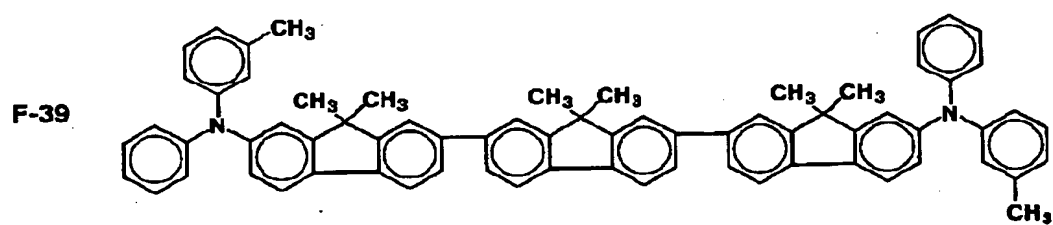
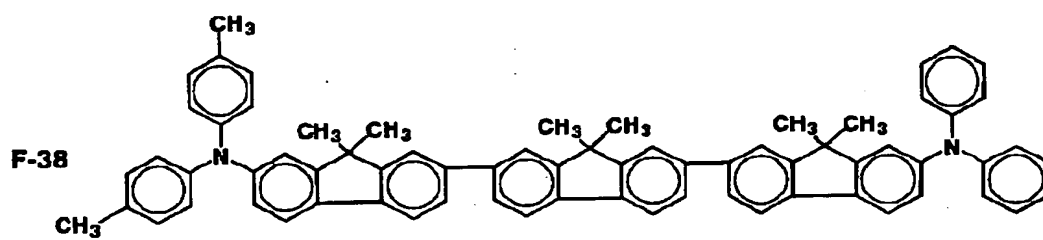
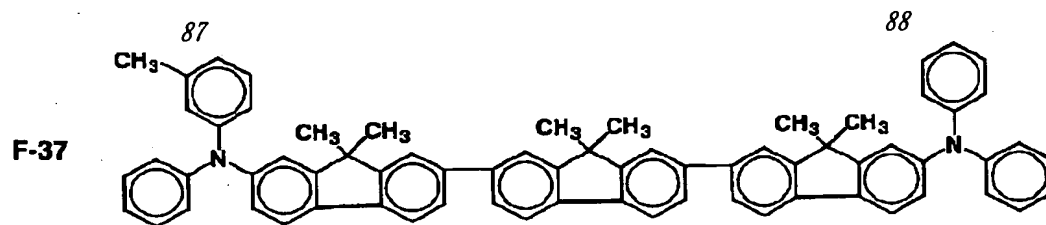
(44)



【0075】

【化49】

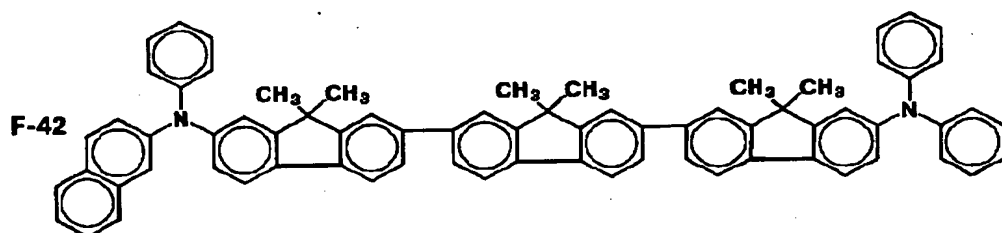
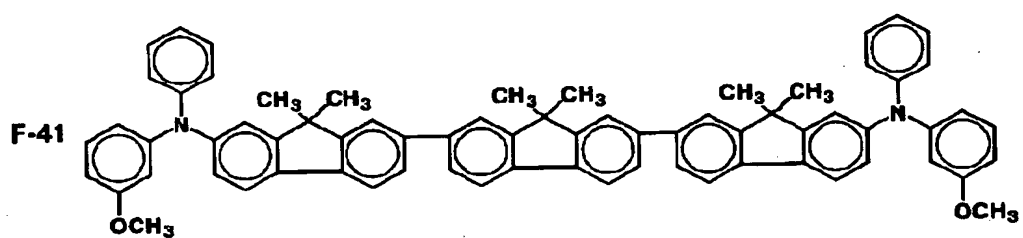
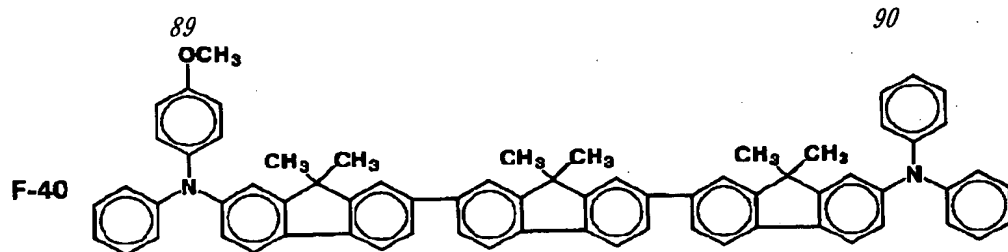
(45)



【0076】

【化50】

(46)

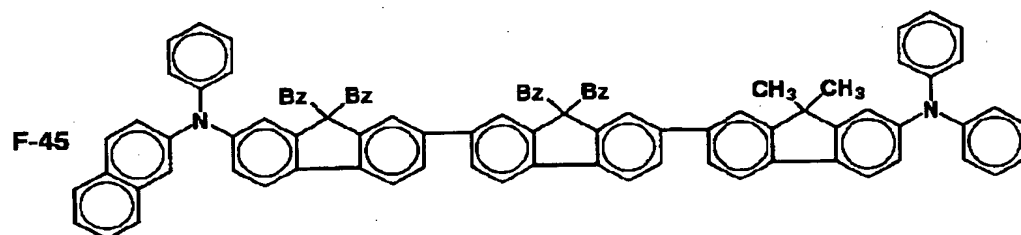
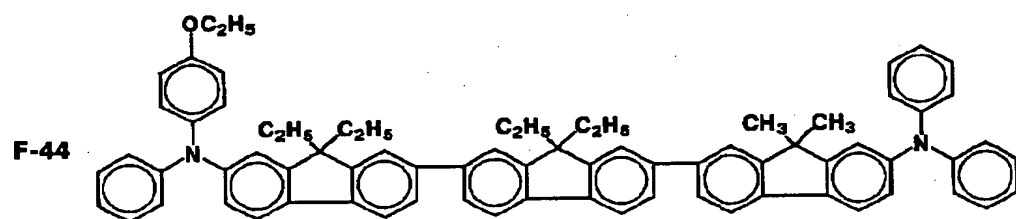
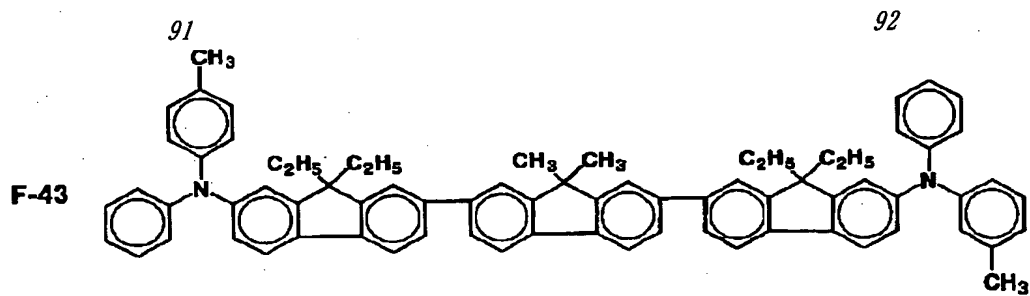


【0077】

【化51】



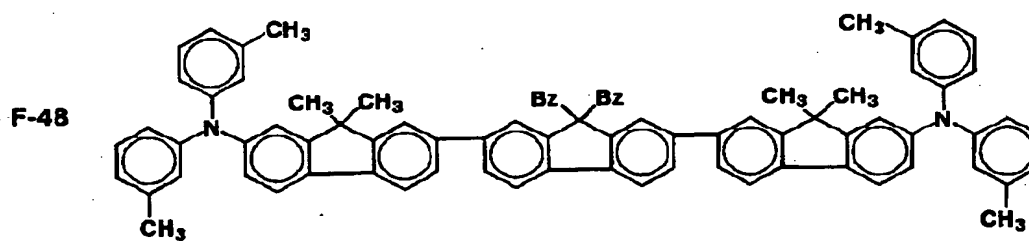
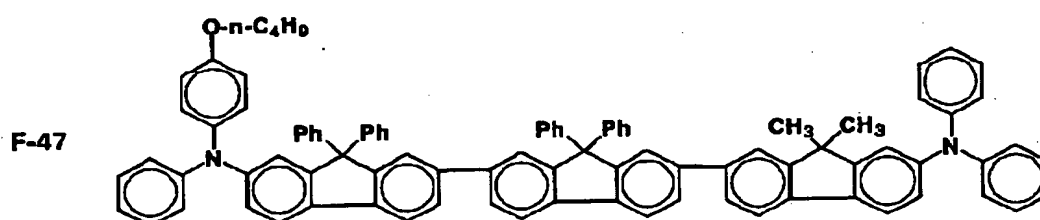
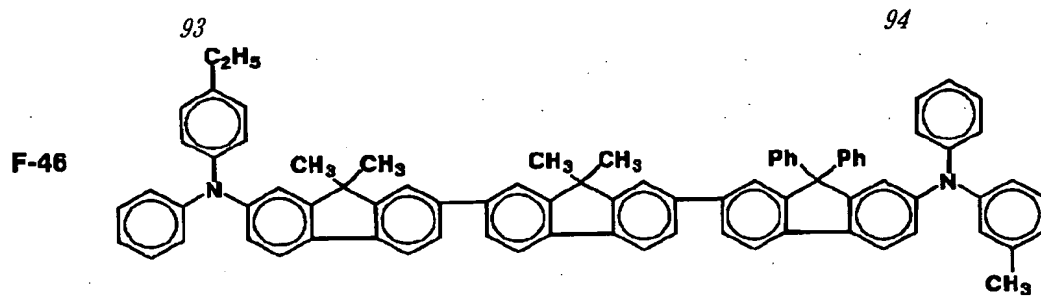
(47)



[0078]

[化52]

(48)



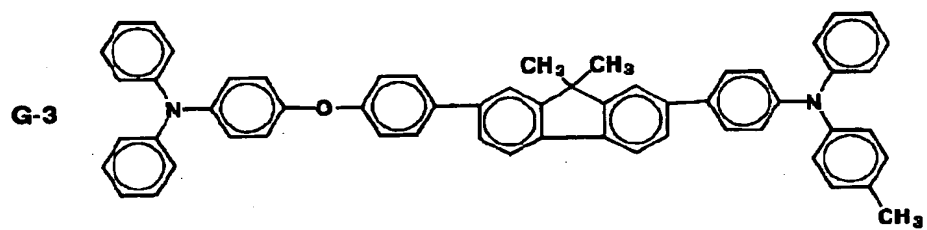
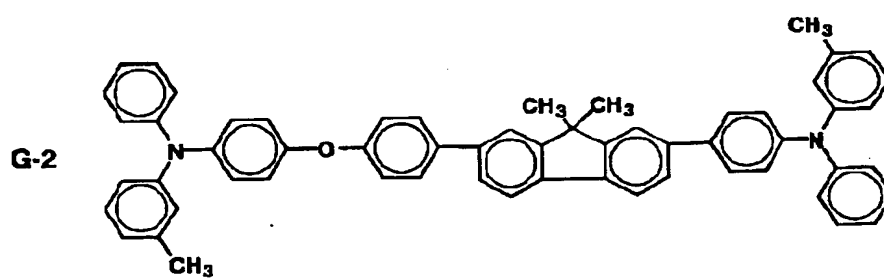
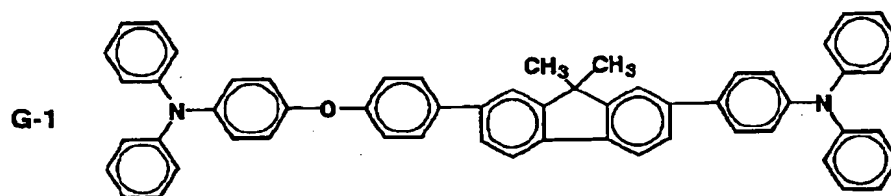
[0079]

[化53]

(49)

95  
例示化合物番号

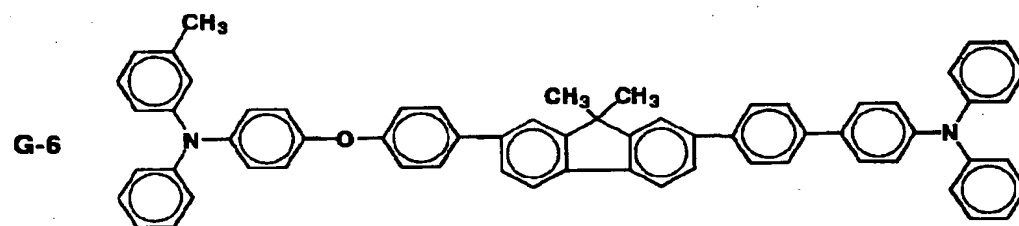
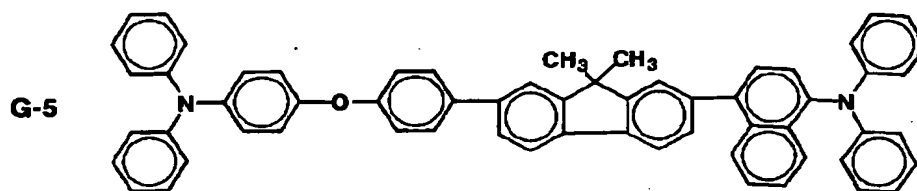
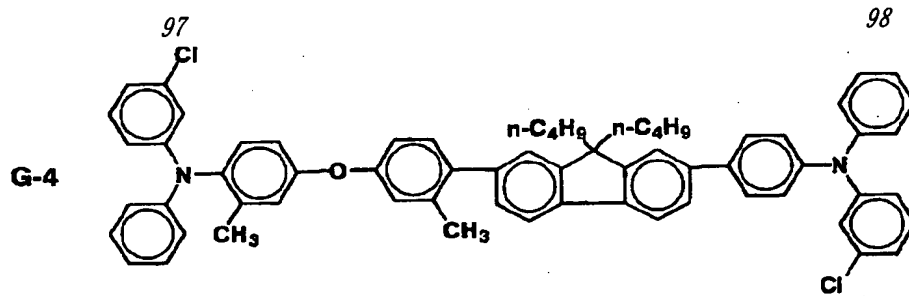
96



【0080】

【化54】

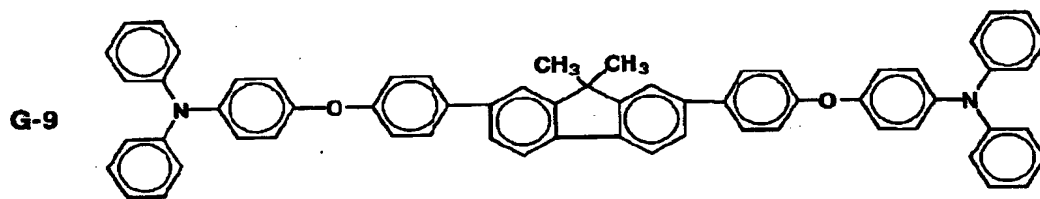
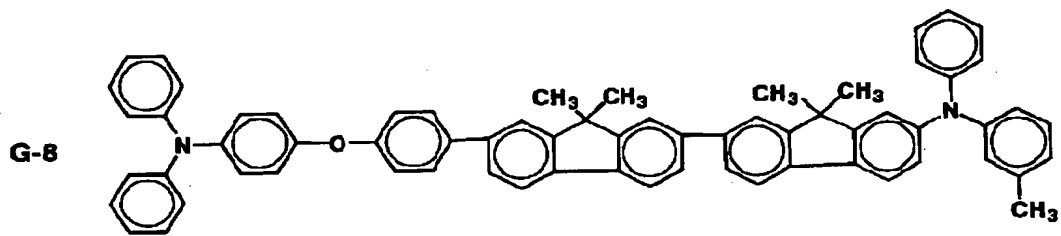
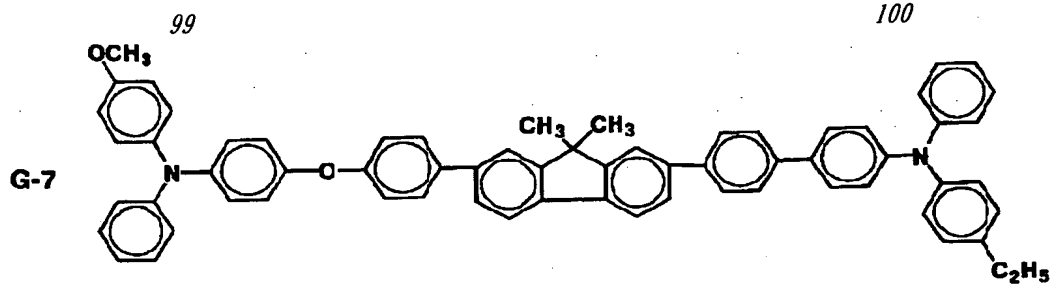
(50)



【0081】

【化55】

(51)



[0082]

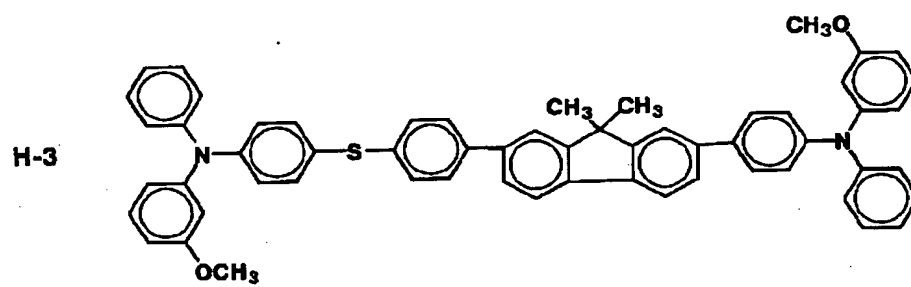
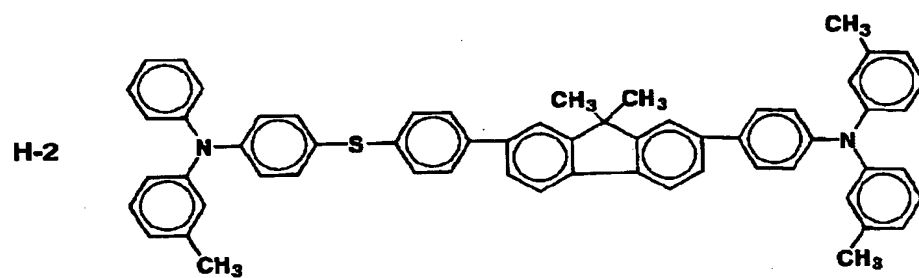
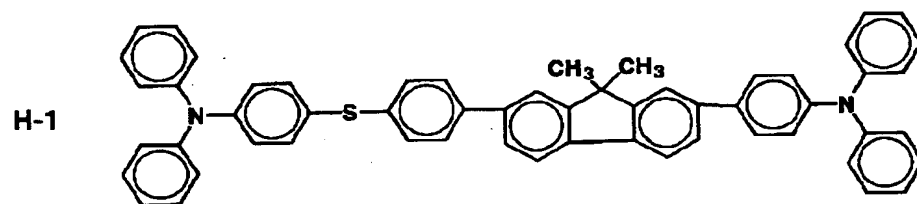
[化56]

(52)

101

102

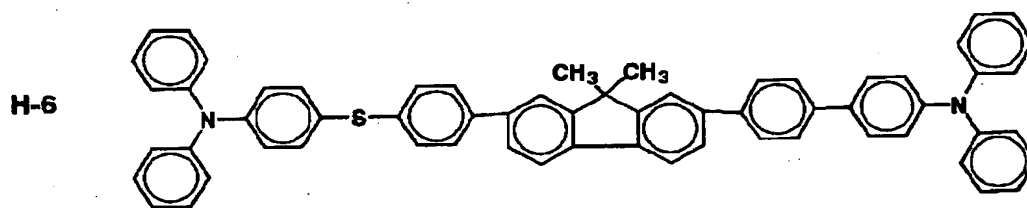
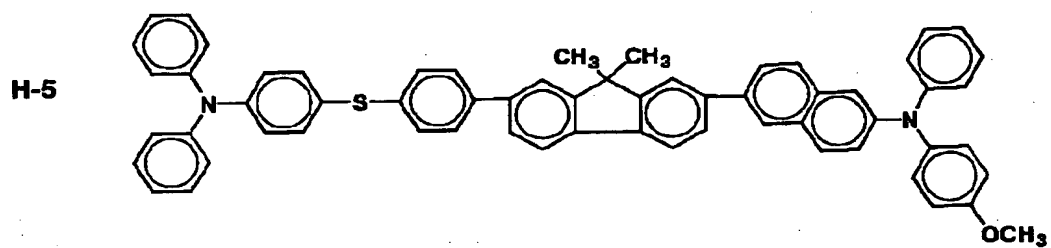
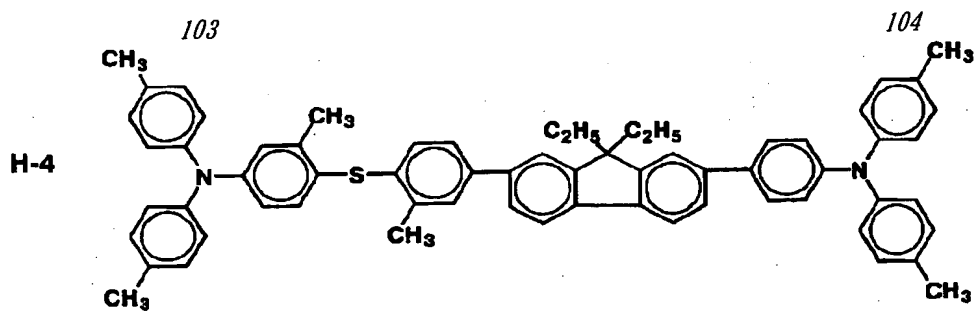
例示化合物番号



【0083】

【化57】

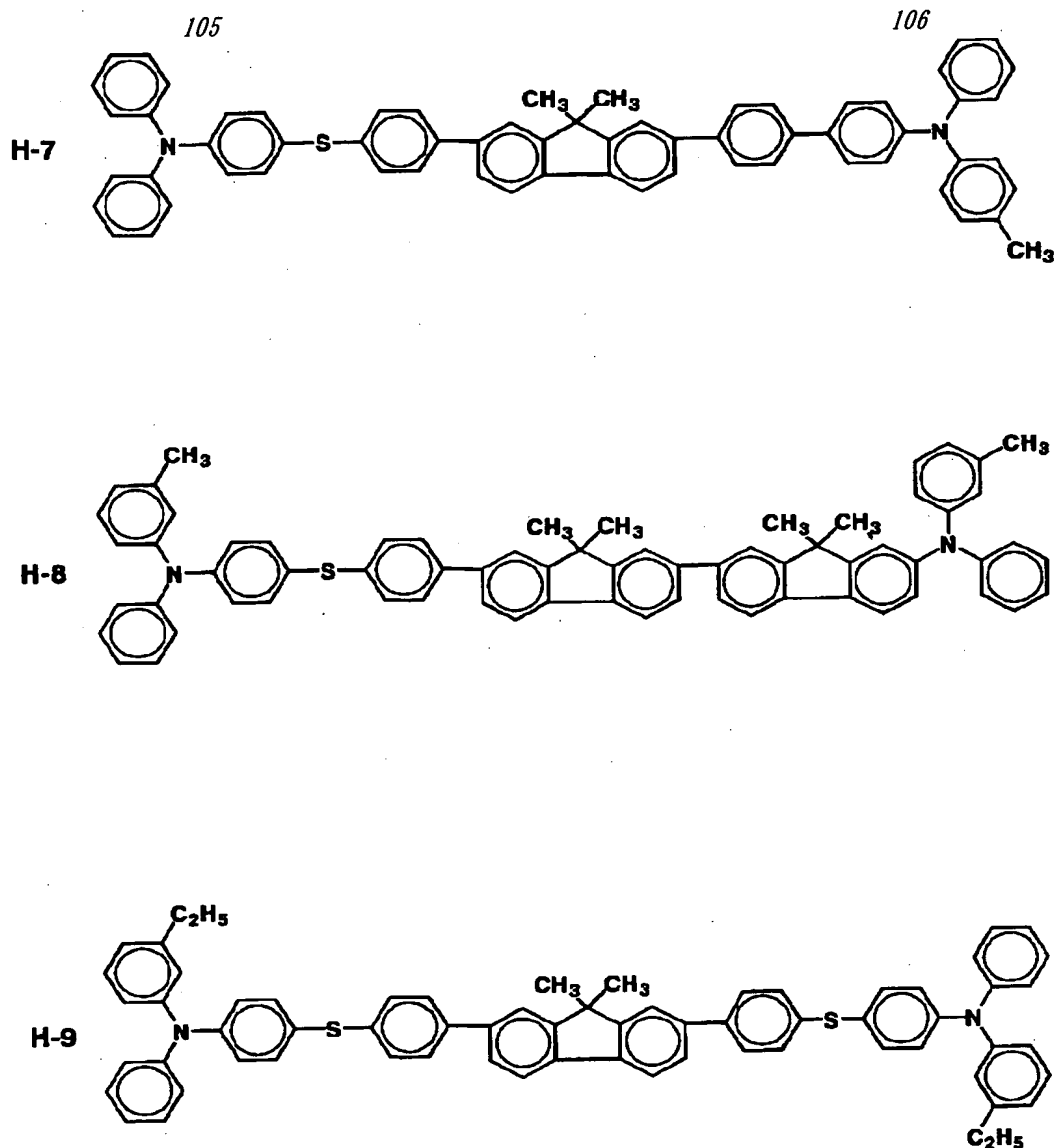
(53)



【0084】

【化58】

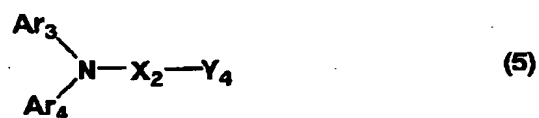
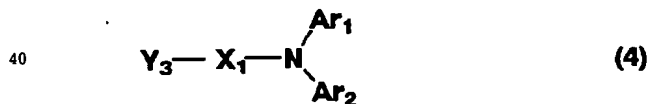
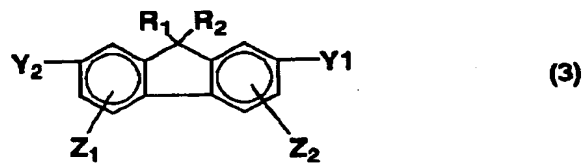
(54)



【0085】本発明に係る一般式(1)で表される化合物は、其自体公知の方法により製造することができる。すなわち、例えば、一般式(3)で表される化合物と、一般式(4)で表される化合物と一般式(5)で表される化合物を、銅化合物の存在下で反応(ウルマン反応)させることにより製造することができる。

【0086】

【化59】



〔式中、Y<sub>1</sub>～Y<sub>4</sub> はハロゲン原子を表し、Ar<sub>1</sub>～Ar<sub>4</sub>、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、X<sub>1</sub> およびX<sub>2</sub> は一般式(1)と同じ意味を表す〕

50 【0087】また、一般式(6)で表される化合物〔例

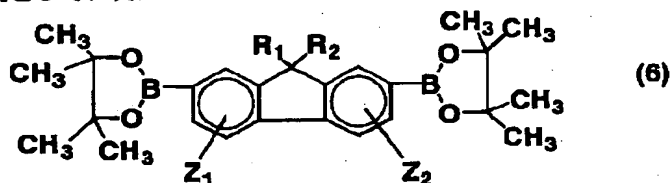


(55)

107

例えば、Macromolecules 30、7686 (1997) に記載されている方法に従って製造することができる] と、一般式

(4) で表される化合物と一般式 (5) で表される化合物を、パラジウム化合物 [例えば、テトラキス (トリフェニルフォスフィン) パラジウム] の存在下で反応 [スズキカップリング反応、総説として、例えば、Chem. Re\*

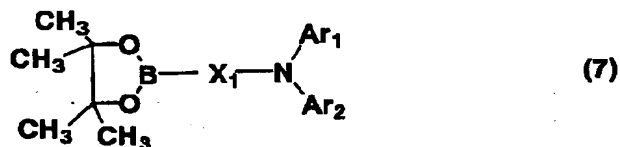


[式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $Z_1$  および  $Z_2$  は一般式 (1) と同じ意味を表す]

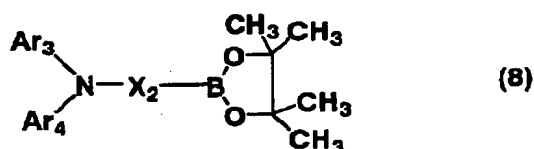
【0089】さらには、一般式 (3) で表される化合物と、一般式 (7) で表される化合物と一般式 (8) で表される化合物を、パラジウム化合物 [例えば、テトラキス (トリフェニルフォスフィン) パラジウム] の存在下で反応させることにより製造することもできる。

【0090】

【化61】



(7)



(8)

[式中、 $Ar_1 \sim Ar_4$ 、 $X_1$  および  $X_2$  は一般式 (1) と同じ意味を表す]

【0091】上式中、 $Y_1 \sim Y_4$  はハロゲン原子を表し、好ましくは、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表し、より好ましくは、臭素原子またはヨウ素原子を表す。

【0092】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、勿論、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1 例示化合物番号A-1の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2,7-ビス(4',4',5',5'-テトラメチル-1',3',2'-ジオキサボラン-2'-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン8.7g、N,N-ジフェニル-N-(4-プロモフェニル)アミン13g、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム0.3g、無水炭酸カリウム2.8gをトルエン(100ml)および水(50ml)の

108

\* v., 95, 2457 (1995) に詳細に記載されている] させることにより製造することもできる。このスズキカップリング反応を用いて製造することはより好ましいことである。

【0088】

【化60】

混合物中で30時間、加熱、還流した。反応混合物にトルエン(200ml)および水(50ml)を加えた後、トルエン層を分離した。トルエンを減圧下で留去した後、残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液:トルエン)で処理した後、トルエンとn-ヘキサンの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、減圧下(10-6torr)で昇華精製(350℃)し、淡黄色の結晶として、例示化合物番号A-1の化合物を9.8g得た。

ガラス転移温度128℃

【0093】実施例2 例示化合物番号A-2の化合物の製造

実施例1において、N,N-ジフェニル-N-(4-プロモフェニル)アミンを使用する代わりに、N,N-ジ(4-メチルフェニル)-N-(4'-プロモフェニル)アミンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号A-2の化合物を製造した。

ガラス転移温度133℃

30 【0094】実施例3 例示化合物番号A-4の化合物の製造

実施例1において、N,N-ジフェニル-N-(4-プロモフェニル)アミンを使用する代わりに、N-フェニル-N-(1-ナフチル)-N-(4'-プロモフェニル)アミンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号A-4の化合物を製造した。

ガラス転移温度140℃

【0095】実施例4 例示化合物番号A-6の化合物の製造

40 実施例1において、N,N-ジフェニル-N-(4-プロモフェニル)アミンを使用する代わりに、N,N-ジ(4-エトキシフェニル)-N-(4'-プロモフェニル)アミンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号A-6の化合物を製造した。

ガラス転移温度137℃

【0096】実施例5 例示化合物番号A-10の化合物の製造

実施例1において、N,N-ジフェニル-N-(4-プロモフェニル)アミンを使用する代わりに、N-フェニル-N-(3-メチルフェニル)-N-(4'-プロモ

(56)

109

フェニル) アミンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号A-10の化合物を製造した。

ガラス転移温度118℃

【0097】実施例6 例示化合物番号A-13の化合物の製造

実施例1において、2, 7-ビス(4', 4', 5', 5'-テトラメチル-1', 3', 2'-ジオキサボラン-2'-イル)-9, 9-ジメチル-9H-フルオレンを使用する代わりに、2, 7-ビス(4', 4', 5', 5'-テトラメチル-1', 3', 2'-ジオキサボラン-2'-イル)-9, 9-ジエチル-9H-フルオレンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号A-13の化合物を製造した。

ガラス転移温度133℃

【0098】実施例7 例示化合物番号A-17の化合物の製造

実施例1において、N, N-ジフェニル-N-(4-ブロモフェニル)アミンを使用する代わりに、4-(N-カルバゾリル)プロモベンゼンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号A-17の化合物を製造した。

ガラス転移温度143℃

【0099】実施例8 例示化合物番号B-5の化合物の製造

実施例1において、N, N-ジフェニル-N-(4-ブロモフェニル)アミンを使用する代わりに、N-フェニル-N-(3-メトキシフェニル)-N-(4'-プロモ-1'-ナフチル)アミンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号B-5の化合物を製造した。

ガラス転移温度137℃

【0100】実施例9 例示化合物番号E-3の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2, 7-ビス(4', 4', 5', 5'-テトラメチル-1', 3', 2'-ジオキサボラン-2'-イル)-9, 9-ジメチル-9H-フルオレン8.7g、N, N-ジフェニル-N-(4-ブロモフェニル)アミン6.5g、4-(N, N-ジフェニルアミノ)-4'-プロモビフェニル8g、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム0.3g、無水炭酸カリウム2.8gをトルエン(100ml)および水(50ml)の混合物中で30時間、加熱、還流した。反応混合物にトルエン(200ml)および水(50ml)を加えた後、トルエン層を分離した。トルエンを減圧下で留去した後、残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液:トルエン)で処理した後、トルエンとn-ヘキサンの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、減圧下(10<sup>-6</sup> torr)で昇華精製(350℃)し、淡黄色の結晶として、例示化合物番号E-3の化合物を

110

4.2g得た。

ガラス転移温度138℃

【0101】実施例10 例示化合物番号E-9の化合物の製造

実施例9において、N, N-ジフェニル-N-(4-ブロモフェニル)アミンを使用する代わりに、N, N-ジ(4-メチルフェニル)-N-(4'-プロモフェニル)アミンを使用した以外は、実施例9に記載の方法に従い、例示化合物番号E-9の化合物を製造した。

10 ガラス転移温度142℃

【0102】実施例11 例示化合物番号E-23の化合物の製造

実施例9において、2, 7-ビス(4', 4', 5', 5'-テトラメチル-1', 3', 2'-ジオキサボラン-2'-イル)-9, 9-ジメチル-9H-フルオレンを使用する代わりに、2, 7-ビス(4', 4', 5', 5'-テトラメチル-1', 3', 2'-ジオキサボラン-2'-イル)-9-メチル-9-エチル-9H-フルオレンを使用した以外は、実施例9に記載の方法に従い、例示化合物番号E-23の化合物を製造した。

ガラス転移温度144℃

【0103】実施例12 例示化合物番号E-25の化合物の製造

実施例9において、N, N-ジフェニル-N-(4-ブロモフェニル)アミンを使用する代わりに、N-フェニル-N-(4-エチルフェニル)-N-(4'-プロモ-1'-ナフチル)アミンを使用した以外は、実施例9に記載の方法に従い、例示化合物番号E-25の化合物を製造した。

30 ガラス転移温度147℃

【0104】実施例13 例示化合物番号E-28の化合物の製造

実施例1において、N, N-ジフェニル-N-(4-ブロモフェニル)アミンを使用する代わりに、4-[N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル)アミノ]-4'-プロモビフェニルを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号E-28の化合物を製造した。

40 ガラス転移温度152℃

【0105】実施例14 例示化合物番号F-5の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2, 7-ビス(4', 4', 5', 5'-テトラメチル-1', 3', 2'-ジオキサボラン-2'-イル)-9, 9-ジメチル-9H-フルオレン8.7g、N, N-ジ(4-メチルフェニル)-N-(4'-プロモフェニル)アミン7g、2-(N, N-ジフェニルアミノ)-7-プロモ-9, 9-ジメチル-9H-フルオレン8.8g、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム0.3g、無水炭酸カリウム

50

(57)

111

2. 8 gをトルエン(100ml)および水(50ml)の混合物中で30時間、加熱、還流した。反応混合物にトルエン(200ml)および水(50ml)を加えた後、トルエン層を分離した。トルエンを減圧下で留去した後、残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液:トルエン)で処理した後、トルエンとn-ヘキサンの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、減圧下( $10^{-6}$  torr)で昇華精製(350℃)し、淡黄色の結晶として、例示化合物番号F-5の化合物を3.5 g得た。

ガラス転移温度142℃

【0106】実施例15 例示化合物番号F-8の化合物の製造

実施例14において、2-(N, N-ジフェニルアミノ)-7-ブロモ-9, 9-ジメチル-9H-フルオレンを使用する代わりに、2-[N, N-ジ(4'-メチルフェニル)アミノ]-7-ブロモ-9, 9-ジメチル-9H-フルオレンを使用した以外は、実施例14に記載の方法に従い、例示化合物番号F-8の化合物を製造した。

ガラス転移温度143℃

【0107】実施例16 例示化合物番号F-24の化合物の製造

実施例14において、2-(N, N-ジフェニルアミノ)-7-ブロモ-9, 9-ジメチル-9H-フルオレンを使用する代わりに、2-(N, N-ジフェニルアミノ)-7-ブロモ-9, 9-ジエチル-9H-フルオレンを使用した以外は、実施例14に記載の方法に従い、例示化合物番号F-24の化合物を製造した。

ガラス転移温度148℃

【0108】実施例17 例示化合物番号F-32の化合物の製造

実施例14において、N, N-ジ(4'-メチルフェニル)-N-(4'-プロモフェニル)アミンを使用する代わりに、4-(N, N-ジフェニル)-4'-プロモビフェニルを使用した以外は、実施例14に記載の方法に従い、例示化合物番号F-32の化合物を製造した。

ガラス転移温度155℃

【0109】実施例18 例示化合物番号F-39の化合物の製造

実施例1において、N, N-ジフェニル-N-(4-プロモフェニル)アミンを使用する代わりに、2-[N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル)アミノ]-7-ブロモ-9, 9-ジメチル-9H-フルオレンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号F-39の化合物を製造した。

ガラス転移温度167℃

【0110】実施例19 例示化合物番号F-41の化合物の製造

実施例1において、N, N-ジフェニル-N-(4-ブ

112

ロモフェニル)アミンを使用する代わりに、2-[N-フェニル-N-(3'-メトキシフェニル)アミノ]-7-ブロモ-9, 9-ジメチル-9H-フルオレンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号F-41の化合物を製造した。

ガラス転移温度172℃

【0111】実施例20 例示化合物番号F-43の化合物の製造

実施例1において、N, N-ジフェニル-N-(4-プロモフェニル)アミンを使用する代わりに、2-[N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル)アミノ]-7-ブロモ-9, 9-ジエチル-9H-フルオレンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号F-43の化合物を製造した。

ガラス転移温度178℃

【0112】実施例21 例示化合物番号G-6の化合物の製造

実施例9において、N, N-ジフェニル-N-(4-プロモフェニル)アミンを使用する代わりに、4-[4'-[N-フェニル-N-(3"-メチルフェニル)アミノ]フェニルオキシ]プロモベンゼンを使用した以外は、実施例9に記載の方法に従い、例示化合物番号G-6の化合物を製造した。

ガラス転移温度129℃

【0113】応用例1

厚さ200nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を $3 \times 10^{-6}$  Torrに減圧した。まず、ITO透明電極上に、例示化合物番号A-2の化合物を、蒸着速度0.2nm/secで75nmの厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。次いで、その上に、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムを、蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層を兼ねた発光層とした。さらにその上に、陰極として、マグネシウムと銀を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに共蒸着(重量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に直流電圧を印加し、50℃、乾燥雰囲気下、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度で連続駆動させた。初期には、6.7V、輝度460cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光が確認された。輝度の半減期は540時間であった。

【0114】応用例2~11

応用例1において、正孔注入輸送層の形成に際して、例示化合物番号A-2の化合物を使用する代わりに、例示化合物番号A-4の化合物(応用例2)、例示化合物番号A-13の化合物(応用例3)、例示化合物番号B-5の化合物(応用例4)、例示化合物番号E-9の化合物

(58)

113

物（応用例5）、例示化合物番号E-23の化合物（応用例6）、例示化合物番号E-28の化合物（応用例7）、例示化合物番号F-5の化合物（応用例8）、例示化合物番号F-24の化合物（応用例9）、例示化合物番号F-32の化合物（応用例10）、例示化合物番号F-39の化合物（応用例11）を使用した以外は、応用例1に記載の方法により有機電界発光素子を作製した。各素子からは緑色の発光が確認された。さらにその特性を調べ、結果を第1表に示した。

【0115】比較例1～2

応用例1において、正孔注入輸送層の形成に際して、例

第1表

有機電界 発光素子	初期特性 (50℃)		半減期 (50℃) (hr)
	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電圧 (V)	
応用例2	450	6.6	530
応用例3	460	6.4	540
応用例4	470	6.5	530
応用例5	500	6.7	520
応用例6	460	6.5	550
応用例7	480	6.4	530
応用例8	510	6.5	540
応用例9	480	6.6	520
応用例10	460	6.5	540
応用例11	480	6.4	530
比較例1	300	6.6	5
比較例2	450	6.5	100

【0117】

【発明の効果】本発明により、新規なアミン化合物を提供することが可能になった。特に、有機電界発光素子用

30 の正孔注入輸送材料として優れた特性を有するアミン化合物を提供することが可能になった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FI

テマコード (参考)

C07C 217/90

C07C 217/90

4C056

323/37

323/37

4C204

C07D 209/86

C07D 209/86

4H006

213/74

213/74

265/38

265/38

279/26

279/26

333/36

333/36

G03G 5/06

G03G 5/06

312

312

314B

314

H05B 33/22

H05B 33/22

D

(59)

Fターム(参考) 2H068 AA20 AA21 BA14  
3K007 AB04 AB06 AB14 CA01 CB01  
DA01 DB03 EB00  
4C023 GA01  
4C036 AA02 AA11 AA17  
4C055 AA01 BA02 BA52 BB04 BB10  
CA01 DA01  
4C056 AA02 AB01 AC03 AD05 AE03  
EC11 ED01  
4C204 BB05 CB25 DB01 EB01 FB08  
GB01  
4H006 AA01 AB91